E 1446
REFERALVA
R 1985 NOR 2 2

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

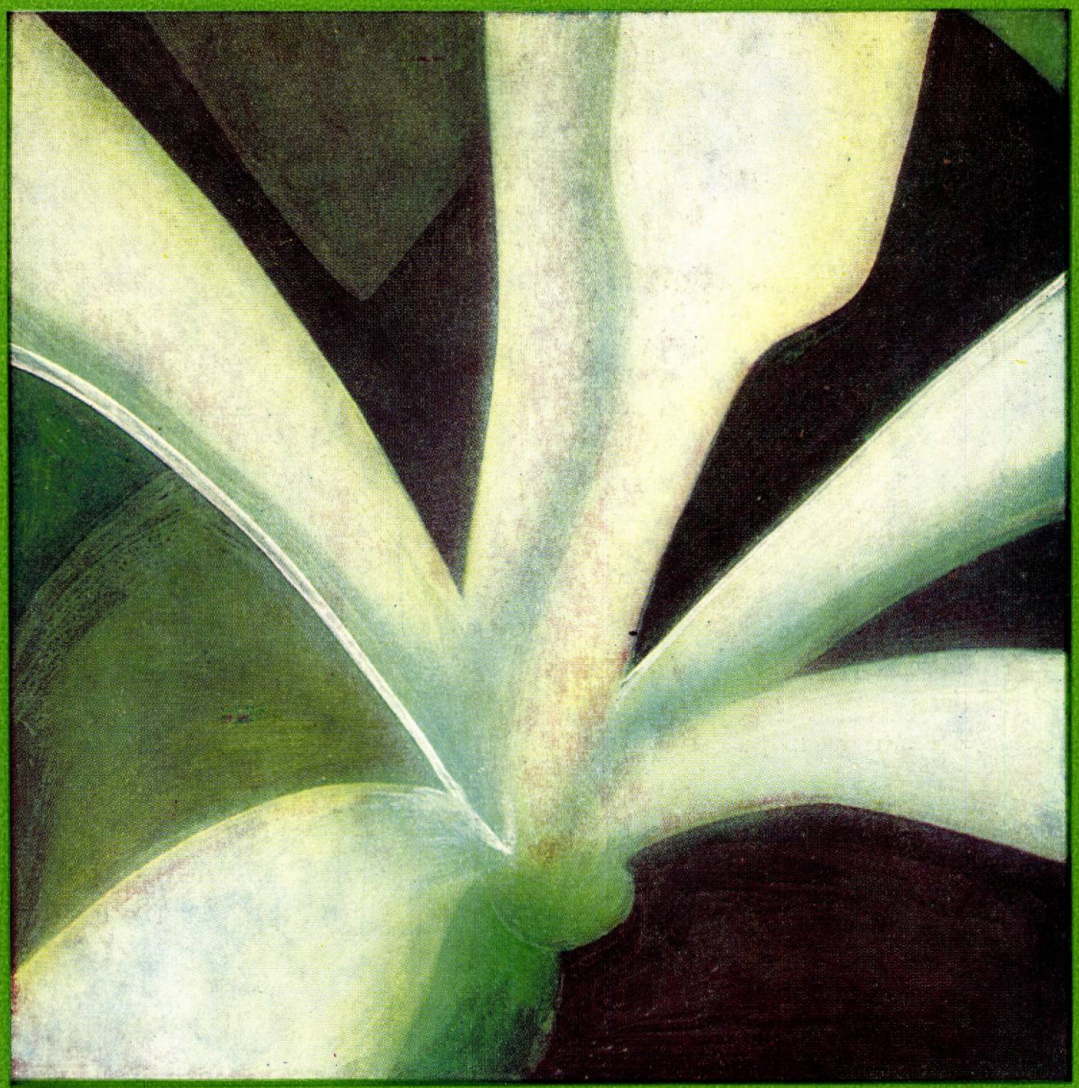
Ianuarie 1985
vol. 36 pag. 1—88
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (1) 1—88 (1985)

1

Veggès 2 et
R 1985 NOR 2 2

LA MULȚI ANI!

PRODUSE COSMETICE



LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază dc extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:
Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI ÉS KÖNYVTÁR 1883

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

ianuarie 1985
vol. 36, pag. 1—88
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (1) 1—88 (1985)

1

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

* * *

Epoca Ceauşescu — perioada maximei înfloriri a industriei chimice româneşti 4

M. FLORESCU

Tendinţe noi în procesele de epurare şi tratare a apelor şi în recuperarea produselor utile din acestea 9

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, O. CARP, C. CIOBANU, G. POP şi G. MUSCA

Chimia C_1. I. Stadiul actual şi perspective 13

A. WEIDENBÄCHER şi S. ŞERBAN

Oxietilarea unor amine alifatice primare şi secundare 21

I. MIU, A. SAUCIUC, C. CRĂCIUN şi L. RUSU

Tehnologie perfecţionată de biosinteză a tetraciclinei 26

KAYED YOUSEF, S. OPREA şi E. DUMITRIU

Transformări catalitice ale hidrocarburilor aromatice. XII. Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliţi schimbaţi ionic cu praseodim 29

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG şi L. ONICIU

1,1′-Oxi-bis(2,3,3,3-tetraclorpropan)-ul — agent sinergetic pentru pesticide 33

I. RĂDOI, S. DRAGOŞ şi A. DEAKY

Determinarea condiţiilor optime de lucru la oxidarea ferocianurii de potasiu în electrolizor fără diafragmă 37

C. STRĂTULĂ, A. VITOŞ şi M. PETROV

Striparea CO_2 din soluţia de monoetanolamină rezultată din procesul de purificare a hidrogenului 42

V. A. ILIE

Cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă şi prin perechi de ioni 45

L. MARTONY, A. NIMARĂ, I. EREMIA şi T. SIMONESCU

Determinarea spectrofotometrică a borului din îngrăşăminte complexe cu microelemente 57

C. ISFAN, A. ISFAN şi D. MUNTEANU

Separarea alcoolilor graşi prin cromatografie de lichid de înaltă performanţă 60

SCURTE COMUNICĂRI

D. G. MANCAŞ

Metodă rapidă de determinare a acidului fenilacetic din mediul de fermentaţie la producerea benzilpenicilinei 63

F. G. BĂNICĂ

Ecuaţia undei polarografice ireversibile pentru procese de electrod în care adsorbţia reactantului depinde de potenţial 64

D. KOHN, M. MEDELEANU şi M. ŞORA

Transferul de căldură la fierberea soluţiilor apoase de pentaeritrită şi formiat de calciu 65

Cronică 67 ● Din ţările socialiste 76 ● Documentare 77 ● Noutăţi pe meridiane 68 ● Recenzii 12, 20, 25, 59, 66, 75

CONTENTS

* * *

Ceauşescu Epoch — The Time of Maximum Flourishing of the Romanian Chemical Industry 4

M. FLORESCU

New Trends in the Processes of Purification and Treatment of Waters and Recovery of Useful Substances 9

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, I. SIMANDAN, I. ILIE, O. CARP, C. CIOBANU, G. POP, G. MUSCA

C_1 Chemistry. I. Present Stage and Perspectives 13

A. WEIDENBĂCHER, S. ŞERBAN

Oxiethylation of Some Primary and Secondary Aliphatic Amines 21

I. MIU, A. SAUCIUC, C. CRĂCIUN, L. RUSU

Improved Technology for Tetracycline Biosynthesis 26

K. YOUSEF, S. OPREA, E. DUMITRIU

Catalytic Conversions of Aromatic Hydrocarbons. XII. Alkylation of Toluene with Methanol on Zeolites Ionically Changed with Praseodime 29

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG, L. ONICIU

The Synergetic Agent 1,1′-oxy-bis(2,3,3,3-tetrachloropropane) for Pesticides 33

I. RĂDOI, S. DRAGOŞ, A. DEAKY

Determination of the Optimum Working Conditions at the Oxidation of Potassium Ferrocyanide in Electrolyser without Diaphragm 37

C. STRĂTULĂ, A. VITOŞ, M. PETROV

CO_2 Stripping from the Monoethanolamine Solution Resulted from the Process of Hydrogen Purification 42

V. ILIE

Liquid Chromatography Under Pressure in Inverse Phase and by Pairs of Ions 45

L. MARTONY, A. NIMARĂ, I. EREMIA, T. SIMONESCU

Spectrophotometric Determination of Boron from Complex Fertilizers with Microelements 57

C. ISFAN, A. ISFAN, D. MUNTEANU

Separation of Fatty Alcohols by High Performance Liquid Chromatography 60

BRIEF REPORTS

D. G. MANCAŞ

Rapid Method for Phenylacetic Acid Determination from the Fermentation Medium of Benzyl Penicillin Production 63

F. G. BĂNICĂ

Equation of Irreversible Polarographic Wave for Electrod Processes in which the Reactive Adsorption Depends on the Potential 64

D. KOHN, M. MEDELEANU, M. ŞORA

Heat Transfer at the Boiling of Pentaeritrite and Calcium Formiate Aqueous Solutions 65

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Эпоха Чеаушеску — период наивысшего расцвета румынской химической промышленности 4

М. ФЛОРЕСКУ

Новые тенденции в процессах очистки и обработки вод и рекуперировании полезных продуктов 9

Р. ВЛЭДЯ, Л. РУСНАК, Т. СИМАНДАН, И. ИЛИЕ, О. КАРП, К. ЧОБАНУ, Г. ПОП, Г. МУСКА

Химия C_1. I. Сегодняшнее состояние и перспективы 13

А. ВЕЙДЕНБЕХЕР, С. ШЕРБАН

Оксиэтилирование некоторых первичных и вторичных алифатических аминов 21

И. МИУ, А. САУЧУК, К. КРЭЧУН, Л. РУСУ

Усовершенствованная биосинтеза тетрациклина 26

К. ЮСЕФ, С. ОПРЯ, Е. ДУМИТРИУ

Каталитические превращения ароматических углеводородов. XII. Алкилирование толуола метанолом на цеолитах ионообмененных с празеодимом 29

Д. А. ЛЕВИ, И. А. ЗИЛЬБЕРГ, Л. ОНИЧУ

1,1-Окси-бис(2,3,3,3-тетрахлорпропан) — синергетическая добавка для пестицидов 33

И. РЭДОЙ, С. ДРАГОШ, А. ДЕАКИ

Определение оптимальных условий работы при окислении ферроцианида калия в электролизере без диафрагмы 37

К. СТРЭТУЛЭ, А. ВИТОШ, М. ПЕТРОВ

Стриппинг CO_2 из раствора моноэтаноламина, образующегося в процессе очистки водорода 42

В. ИЛИЕ

Жидкостная хроматография под давлением в обратной фазе и ионными парами 45

Л. МАРТОНИ, А. НИМАРЭ, И. ЕРЕМИЯ, Т. СИМОНЕСКУ

Спектрофотометрическое определение бора в комплексных удобрениях с микроэлементами 57

К. ИСФАН, А. ИСФАН, Д. МУНТЯНУ

Разделение жирных спиртов жидкостной хроматографией высокой эффективности 60

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. Г. МАНКАШ

Скоростной метод определения фенилуксусной кислоты в ферментативной среде получения бензилпенициллина 63

Ф. Г. БЭНИКЭ

Уравнение необратимой полярографической волны для электродных процессов в которых адсорбция реагента зависит от потенциала 64

Д. КОН, М. МЕДЕЛЕАНУ, М. ШОРА

Исследование по переносу тепла при варении водных растворов пентаэрритрита и формиата кальция 65

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P 12—202, România

INHALT

* * *

Epoche Ceaușescu — Die höchste Blühtezeit der rumänischen chemischen Industrie 4

M. FLORESCU

Neue Trends in den Abwasserreinigungs- und -behandlungsprozessen und die Rückgewinnung der verwendbaren Erzeugnisse 9

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, O. CARP, C. CIOBANU, G. POP, G. MUSCA

Chemie von C_1. I. Aktuelle Lage und Voraussichten 13

A. WEIDENBĂCHER, S. ȘERBAN

Oxyäthylierung einiger primärer und sekundärer aliphatischer Amine 21

I. MIU, A. SAUCIUC, C. CRĂCIUN, L. RUSU

Verbessertes Verfahren zur Biosynthese des Tetrazyklins 26

K. YOUSEF, S. OPREA, E. DUMITRIU

Katalytische Umsetzungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe. XII. Alkylierung des Toluols mit Methanol auf ionisch mit Praseodim ausgetauschten Zeolithen 29

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG, L. ONICIU

1,1-Oxy-bis(2,3,3,3-tetrachlorpropan) — ein sinergetisches Mittel für die Pflanzenschutzmittel 33

I. RĂDOI, S. DRAGOȘ, A. DEAKY

Bestimmung der optimalen Arbeitsbedingungen bei der Oxydation des Kaliumferocyanids in einem Elektrolizer ohne Diaphragma 37

C. STRĂTULĂ, A. VITOȘ, M. PETROV

Der Stripping von CO_2 aus der aus dem Reinigungsprozess des Wasserstoffs anfallenden Monoäthanolaminlösung 42

V. ILIE

Chromatographie der Druckflüssigkeiten in inverser Phase und mit Ionenpaar 45

L. MARTONY, A. NIMARĂ, I. EREMIA, T. SIMONESCU

Spektrophotometrische Bestimmung des Bors aus den komplexen Düngemitteln mit Mikroelementen 57

C. ISFAN, A. ISFAN, D. MUNTEANU

Trennung der Fettalkohole durch Flüssigkeitschromatographie mit hoher Leistung 60

KURZBERICHTE

D. G. MANCAȘ

Schnelle Methode zur Bestimmung der Phenylessigsäure aus dem Gärungsmedium bei der Herstellung des Benzyl-penicilins 63

F. G. BĂNICĂ

Gleichung der polarographischen irreversiblen Welle für die Elektrodenprozesse, in denen die Adsorption des Reaktans von dem Potential abhängt 64

D. KOHN, M. MEDELEANU, M. ȘORA

Untersuchungen der Wärmeübertragung beim Kochen der wässerigen Lösungen aus Pentaerythrit und Calciumformiat 65

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

* * *

Epoque Ceaușescu — période du plus grand essor de l'industrie chimique roumaine 4

M. FLORESCU

Nouvelles tendences aux processus d'épuration et traitement des eaux et récupération des produits utiles 9

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, O. CARP, C. CIOBANU, G. POP, G. MUSCA

Chimie C_1. I. Stade actuel et perspectives 13

A. WEIDENBĂCHER, S. ȘERBAN

Oxyéthylation de quelques amines aliphatiques primaires et secondaires 21

I. MIU, A. SAUCIUC, C. CRĂCIUN, L. RUSU

Technologie perfectionnée de biosynthèse de la tétracycline 26

K. YOUSEF, S. OPREA, E. DUMITRIU

Transformations catalytiques des hydrocarbures aromatiques. XII. Alkylation du toluène avec méthanol sur zéolithes changés ioniquement avec praséodyme 29

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG, L. ONICIU

1,1-oxy-bis(2,3,3,3-tetrachloropropane)-agent sinergétique pour les pesticides 33

I. RĂDOI, S. DRAGOȘ, A. DEAKY

Détermination des conditions optimales de travail à l'oxydation du ferrocyanure de potassium dans l'électrolyseur sans diaphragme 37

C. STRĂTULĂ, A. VITOȘ, M. PETROV

Stripage du CO_2 de la solution de monoéthanolamine résultée du processus de purification de l'hydrogène 42

V. A. ILIE

Chromatographie de liquides sous pression en phase inverse et par paires d'ions 45

L. MARTONY, A. NIMARĂ, I. EREMIA, T. SIMONESCU

Détermination spectrophotométrique du bore des engrais complexes à microélements 57

C. ISFAN, A. ISFAN, D. MUNTEANU

Séparation des alcools gras par chromatographie de liquide de haute performance 60

BRÈVES COMMUNICATIONS

D. G. MANCAȘ

Méthode rapide de détermination de l'acide phénylacétique du milieu de fermentation à l'obtention de la benzyle-pénicilline 63

F. G. BĂNICĂ

Equation de l'onde pollarographique irréversible pour processus d'électrode où l'adsorption du corps réagissant dépend du potentiel 64

D. KOHN, M. MEDELEANU, M. ȘORA

Recherches concernant le transfert de chaleur à l'ébullition des solutions aqueuses de pentaérythrite et formiate de calcium 65

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Epoca Ceaușescu—perioada maximei înfloriri a industriei chimice românești

Strîns unit în jurul partidului, al secretarului său general, tovarășul Nicolae Ceaușescu, poporul român a pășit într-un nou an de muncă, de activitate creatoare, dedicată înfăptuirii hotărîrilor Congresului al XIII-lea în vederea realizării unei noi calități a muncii și vieții, a trecerii României la un stadiu superior de dezvoltare.

Dînd expresie voinței nestrămutate a tuturor comuniștilor, a întregii națiuni, Congresul al XIII-lea a reales, într-o impresionantă unanimitate, în funcția supremă de secretar general al Partidului Comunist Român, pe tovarășul Nicolae Ceaușescu, cel mai iubit fiu al națiunii noastre, conducătorul încercat al partidului și poporului român, personalitate de înalt prestigiu și autoritate a vieții politice contemporane.

În această opțiune fundamentală își găsesc cea mai vie și pregnantă expresie nețărmurita dragoste, înalta stimă și profunda recunoștință a tuturor cetățenilor patriei noastre socialiste față de cel care și-a pus, fără preget, în mod exemplar, încă din fragedă tinerețe, viața și activitatea revoluționară în slujba propășirii patriei, a bunăstării și fericirii poporului, a cauzei socialismului și păcii în lume.

Comuniștii, toți oamenii muncii care lucrează în unitățile industriei chimice românești dau cea mai înaltă apreciere activității prodigioase și neobosite desfășurate cu clarviziune și spirit creator de către secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu — strălucit militant revoluționar și patriot înflăcărat, militant de frunte al mișcării comuniste și muncitorești internaționale —, rolului său decisiv în fundamentarea Programului partidului, în elaborarea și realizarea neabătută a politicii interne și externe a partidului și statului nostru, contribuției sale hotărîtoare la edificarea societății socialiste multilateral dezvoltate în România, la creșterea puternică a prestigiului țării noastre pe arena mondială.

Dezvoltarea multilaterală a țării — perfecționarea și modernizarea continuă a economiei naționale, lărgirea bazei proprii de materii prime și energie, creșterea prioritară a ramurilor industriale de înaltă tehnicitate, adîncirea continuă a democrației socialiste, odată cu înflorirea învățămîntului, științei, culturii — și, însumînd, toate marile opțiuni ale devenirii noastre socialiste se leagă indestructibil de spiritul novator, constructiv, vizionar, al secretarului general al partidului, de excepționala sa receptivitate față de fenomenele și procesele specifice României, socialismului, epocii și lumii contemporane.

Președintele țării este prezent în fiecare operă a acestor ani ai socialismului, deoarece practic nu există domeniu de activitate asupra căruia puternica sa personalitate, gîndirea sa cutezătoare — pildă de cutezanță revoluționară — să nu-și fi pus amprenta. Toate capacitățile moderne de producție de pe platformele chimiei — de la un capăt pînă la celălalt al țării — sînt rodul nemijlocit al politicii științifice de industrializare socialistă, direct îndrumată de însuși președintele țării.

În cadrul vizitelor de lucru efectuate de-a lungul anilor în unitățile de cercetare în combinatele și întreprinderile chimiei, tovarășul Nicolae Ceaușescu a orientat dezvoltarea industriei chimice, calitatea producției, a indicat și a sprijinit pătrunderea progresului tehnic, a cuceririlor științei în producție, ceea ce a ridicat eficiența muncii colectivelor noastre, chimia dispunînd în prezent de obiective și capacități de producție de înaltă productivitate.

Prin programele de dezvoltare din diferite etape, ca urmare a clarviziunii științifice, patriotismului înflăcărat și încrederii în capacitatea poporului a tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, industria chimică a avut un rol prioritar în dezvoltarea economiei. Chimia a cunoscut un înalt dinamism, înregistrînd în anii 1951—1982 un ritm mediu anual de creștere de 18%, comparativ cu 11,7% pe ansamblul industriei. Oamenii muncii din industria chimică se orientează ferm spre creșterea producției, diversificarea sortimentală și ridicarea parametrilor calitativi ai produselor, o mai bună folosire a materiilor prime și materialelor, în scopul satisfacerii cît mai depline a nevoilor economiei și al creșterii exportului.

Industria chimică românească se constituie azi ca o expresie concretă, ca o emoționantă mărturie a politicii partidului, a realizării programelor de investiții la o scară înaltă, îndeosebi în ultimii 20 de ani, de cînd în fruntea partidului și statului se află tovarășul Nicolae Ceaușescu, moment de răscruce și prag de conștiință în istoria contemporană a patriei.

Documentele Congresului al XIII-lea al partidului și, în primul rînd, magistralul Raport prezentat de tovarășul Nicolae Ceaușescu, secretarul general al partidului, pun pregnant în evidență rolul primordial ce revine cercetării științifice, introducerii rapide și ferme a progresului tehnic în toate domeniile, în dezvoltarea continuă a economiei românești, în ridicarea patriei noastre pe noi trepte de progres și civilizație. În acest sens, tovarășul Nicolae Ceaușescu arăta că, „avînd în vedere tendințele generale ale dezvoltării mondiale, cît și forța industriei noastre socialiste, se impune să acordăm o atenție deosebită noii revoluții tehnico-științifice, astfel încît industria românească, întreaga economie să se ridice la nivelul celor mai noi și avansate cuceriri ale științei și tehnicii contemporane".

La progresul rapid al industriei chimice, știința, cercetarea românească și-au adus o contribuție tot mai importantă, cunoscut fiind faptul că, aproape în întregime, tehnologiile aplicate în ultimele două cincinale constituie rezultatul activității institutului și laboratoarelor Institutului Central de Chimie.

Realizările colectivelor de muncă din Institutul Central de Chimie reprezintă o contribuţie importantă la dezvoltarea industriei chimice româneşti şi la îmbogăţirea patrimoniului ştiinţific. Tematica programului de cercetare ştiinţifică şi tehnologică al Institutului Central de Chimie cuprinde, în primul rînd, obiectivele prevăzute a fi soluţionate din programele speciale coordonate de Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, programe care se referă la asigurarea necesarului de produse din specificul chimiei pentru construcţia de maşini, aeronautică, electronică şi microelectronică, energie nucleară, noi surse de materii prime, valorificări de subproduse, precum şi întreaga problematică ce vizează stabilirea tehnologiilor şi procedeelor necesare dezvoltării capacităţilor de producţie ale Ministerului Industriei Chimice, în vederea îndeplinirii sarcinilor din etapa 1981—1985 şi a asigurării realizării sarcinilor prevăzute în cincinalul 1986—1990.

În cursul anului 1984, s-au aplicat în producţie 83 de tehnologii noi şi perfecţionate şi au fost puse în funcţiune peste 60 de instalaţii realizate pe bază de concepţie proprie. S-au introdus în fabricaţie şi au fost asimilate, în colaborare cu unităţile de producţie, peste 400 de produse şi sortimente noi din programele de reducere a importurilor, dintre care o parte s-a realizat prin microproducţia unităţilor de cercetare.

Rezultatele obţinute de Institutul Central de Chimie sînt indisolubil legate de activitatea prodigioasă şi opera ştiinţifică de înalt prestigiu internaţional ale tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, prim viceprim-ministru al guvernului, preşedintele Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie şi al Consiliului Ştiinţific al Institutului Central de Chimie.

Concepţia ştiinţifică şi organizatorică a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu se regăseşte în orientarea forţelor de cercetare către cele mai importante direcţii ale tehnicii mondiale actuale, în strînsă legătură cu specificul ţării noastre, cu cerinţele tuturor ramurilor economiei naţionale.

În concordanţă cu hotărîrile Congresului al XIII-lea al partidului şi pe baza orientărilor şi indicaţiilor date de tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretarul general al partidului, consiliile ştiinţifice ale unităţilor de cercetare au dezbătut pe larg şi în mod aprofundat sarcinile care revin cercetării chimice româneşti, elaborînd un vast şi angajant program de cercetare ştiinţifică, dezvoltare tehnologică şi introducere a progresului tehnic care să răspundă

în cît mai mare măsură obiectivului fundamental, sarcinilor de bază ale dezvoltării economico-sociale și priorităților stabilite în documentele de partid privind cercetarea chimică.

În conformitate cu politica partidului în domeniul științei, potrivit căreia cercetarea trebuie să devanseze dezvoltarea producției materiale, orientările stabilite de Congresul al XIII-lea al partidului pentru cincinalul viitor se regăsesc, în bună măsură, în activitatea Institutului Central de Chimie încă din anul 1985.

Elaborat sub îndrumarea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, planul de activitate al Institutului Central de Chimie pe anul 1985 abordează direcții și probleme variate, de mare actualitate, cum sînt: obținerea de elastomeri și materiale plastice speciale, fibre carbon și poliesterice, produse speciale pentru aeronautică și energetică nucleară, substanțe luminofore pentru ecrane catodice, reactivi și alte substanțe de mare puritate, catalizatori cu activitate specifică, noi tipuri de medicamente și biostimulatori, substanțe peliculogene, pigmenți, coloranți și auxiliari textili pentru pielărie și alte domenii industriale.

Se prevede ca în anul 1985 să fie aplicate în producție 235 de tehnologii omologate și să se asimileze peste 250 de produse și sortimente în instalații noi, instalații existente și experimental productive.

Un număr de alte 250 de tehnologii, de asemenea omologate, urmează să fie aplicate în perioada 1986—1988, pe măsura realizării și punerii în funcțiune a obiectivelor de investiții prevăzute în programul de dezvoltare al Ministerului Industriei Chimice. Acestea se referă la produse din toate domeniile de specialitate ale industriei chimice: polimeri, cauciucuri sintetice, coloranți, pigmenți, intermediari, articole tehnice din cauciuc și materiale plastice, detergenți, auxiliari, pesticide și intermediari, medicamente, biostimulatori, lubrifianți, produse anorganice, catalizatori și altele. Prin aplicarea acestor tehnologii va crește ponderea producției de sinteză fină și a produselor cu valoare ridicată la export.

Pe terenul fertil al stimulării gîndirii proprii și a creativității tehnice a cadrelor din Institutul Central de Chimie s-au obținut rezultate remarcabile în domeniul elaborării de tehnologii originale și al brevetării acestora. Din cele peste 5 000 de invenții din domeniul chimiei, o proporție însemnată a fost realizată de colective din care au făcut parte specialiști din cercetare.

La peste 800 de invenții, unitățile de cercetare și proiectare sînt și titulare de brevet.

Un rod al colaborării fructuoase dintre cercetători și proiectanți sînt și instalațiile complexe realizate în străinătate. În această ordine de idei, pot fi menționate importante obiective industriale, cum sînt: Rafinăriile de la Banyas (Siria), Zarqa (Iordania), Anatolia (Turcia), Complexul tripolifosfat — acid sulfuric de la Homs (Siria), Fabrica de Fibre Acrilice din R.P.D. Coreeană și altele, pentru care documentațiile și proiectele s-au realizat prin promovarea la export a tehnologiilor și instalațiilor de concepție românească.

Dezvoltarea în perspectivă a industriei chimice și diversificarea sortimentală a producției se întemeiază pe programele speciale elaborate pentru 25 de grupe de produse, precum și pe Programul de cercetare științifică și de extindere a progresului tehnic pe perioada 1986—1990, în cadrul căruia sînt cuprinse peste 2000 de teme de cercetare, acoperind o vastă problematică din domeniile de sinteză organică fină, chimie macromoleculară, chimizarea avansată a țițeiului și gazelor naturale, catalizatori, biotehnologii, sinteze electrochimice și noi surse de energie și materii prime.

Prevederile planului pentru perioada 1986—1990 și pînă în anul 2000 — izvorîte dintr-o profundă cunoaștere a raportului dintre cerințe și posibilități, din dorința nestrămutată de a ridica patria noastră pe o nouă treaptă de progres și civilizație — reflectă cu putere concepția președintelui Nicolae Ceaușescu, rezultat al împletirii gîndirii sale novatoare cu studiul atent, prospectiv al acțiunii legilor obiective ale dezvoltării sociale, a întregii evoluții a vieții internaționale. Secretarului general al partidului nostru îi revine marele merit de a ști să îmbine organic aceste elemente în condițiile contactului permanent cu masele de oameni ai muncii din țara noastră și ale consultării acestora în toate problemele care privesc amplificarea cerințelor de calitate, competitivitate, eficiență — factori calitativi ai strategiei dezvoltării economiei românești.

Îndeplinirea sarcinilor pe anul 1985 și următorii ani reprezintă pentru întregul colectiv al chimiștilor un răspuns ferm, o deplină angajare pentru realizarea sarcinilor ce ne revin din hotărîrile Congresului al XIII-lea al partidului, asigurînd instaurarea unui înalt spirit de disciplină muncitorească, pentru a spori contribuția industriei chimice la dezvoltarea economiei naționale, la înflorirea și prosperitatea patriei noastre socialiste.

Cu prilejul aniversării a peste 50 de ani de activitate revoluționară și a zilei de naștere, gîndurile tuturor oamenilor muncii din industria chimică din țara noastră se îndreaptă cu vie recunoștință și caldă prețuire către tovarășul Nicolae Ceaușescu, conducătorul iubit și stimat, ctitorul României moderne, urîndu-i viață lungă, multă sănătate și putere de muncă, noi împliniri în activitatea prodigioasă pe care o desfășoară pentru binele și fericirea poporului român, pentru pace, pentru colaborare și progres social, pentru cauza socialismului în lume.

Noi mărturii ale unei activități științifice de excepție

În preajma aniversării zilei de naștere a tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU, două evenimente editoriale de o deosebită importanță au pus la dispoziția cititorilor o culegere de texte reunind cuvîntările rostite între anii 1974 și 1984 de către tovarășa academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU, precum și traducerea în limba italiană a monografiei „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", rod al gîndirii teoretice a eminentului autor.

Cuvîntările tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU au fost reunite în volumul „Știința și progresul societății", apărut sub îngrijirea Editurii Politice, a cărui parcurgere dezvăluie cititorului personalitatea multilaterală de excepție a ilustrului autor, interpretarea de o mare profunzime și originalitate a fenomenelor și proceselor lumii materiale și sociale.

Cuvîntările rostite de către tovarășa ELENA CEAUȘESCU de-a lungul unui deceniu, la congresele naționale de chimie, la manifestările științifice de specialitate, la congresele culturii și educației socialiste, la unele prestigioase reuniuni academice organizate în diferite țări ale lumii, cu ocazia primirii unor înalte onoruri și distincții științifice scot în evidență personalitatea prodigioasă a unui mare savant, al cărui nume s-a impus, prin opera științifică și activitatea multilaterală desfășurată pe tărîm social-politic, atenției și aprecierii elogioase a întregii lumi.

Un interes deosebit suscită expunerea programatică a rolului și statutului Comitetului Național Român „Oamenii de știință și pacea", al cărui fondator și președinte este tovarășa ELENA CEAUȘESCU.

Militînd pentru afirmarea științei ca factor de conlucrare și înțelegere între popoare, pentru transformarea ei continuă într-o forță materială activă, utilizată de către oameni exclusiv în scopuri pașnice, tovarășa ELENA CEAUȘESCU transmite un vibrant mesaj umanist societății contemporane, mesaj care reprezintă o contribuție importantă la menținerea păcii în lume.

Un element aflat în centrul preocupărilor tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU îl constituie ideea — subliniată cu fiecare prilej — de a înscrie știința românească într-un cadru larg de dialog și cooperare internațională, de promovare a valorilor independenței și suveranității naționale ca o primă condiție a unei conlucrări echitabile între state, indiferent de orînduirea socială, pe baza egalității în drepturi și a avantajului reciproc. „Viața, progresul contemporan — aprecia în acest context tovarășa ELENA CEAUȘESCU — cer să se asigure accesul larg și neîngrădit al tuturor popoarelor, al fiecărei țări — indiferent de mărime, nivel de dezvoltare sau orînduire socială — la cuceririle științei și tehnicii moderne. În mod deosebit trebuie să se creeze condiții pentru ca țările în curs de dezvoltare — rămase în urmă ca o consecință a îndelungatei exploatări coloniale, a relațiilor de inegalitate și dominație — să beneficieze larg de aceste cuceriri în eforturile lor pentru lichidarea subdezvoltării, pentru punerea tot mai largă în valoare a bogățiilor naționale și înaintarea mai rapidă pe calea progresului economic și social. Aceasta face necesară întărirea continuă a conlucrării internaționale, în condiții de deplină egalitate, de respect al independenței și suveranității naționale, de neamestec în treburile interne și avantaj reciproc".

Referindu-se la contribuția oamenilor de știință, la marile responsabilități pe care aceștia le au, la datoria lor de a servi cauza păcii și securității mondiale, de a contribui la asigurarea liniștii și fericirii oamenilor, iar prin realizările lor în sfera științei, la eliberarea tot mai deplină a locuitorilor planetei noastre de sub servitutile naturii, tovarășa ELENA CEAUȘESCU arăta: „Ca oameni de știință și cercetători avem marea răspundere și datorie să ne amplificăm eforturile, alături de popoarele noastre, susținînd larg mișcările pentru pace ce se desfășoară în întreaga lume, pentru oprirea cursei înarmărilor, a amplasării rachetelor nucleare în Europa, pentru făurirea unei lumi a păcii și colaborării, fără arme și fără războaie".

★

Răspunzînd interesului deosebit manifestat de lumea științifică față de una dintre lucrările de referință apărute pe plan mondial în domeniul de profil, editura „Edimez" din Milano a lansat monografia „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", realizată de tovarășa academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU.

Valoroasa monografie a apărut în traducere italiană, după ce anterior fusese pusă la dispoziția specialiștilor din Marea Britanie, U.R.S.S., Olanda, Grecia, Japonia, R. P. Chineză și Mexic, prin traduceri apărute în cele mai prestigioase edituri.

Apariția în Italia a monografiei „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" a prilejuit organizarea la Roma a unei ceremonii sub egida Consiliului Național al Cercetării din această țară.

Cartea a fost prezentată publicului italian de către prof. Ernesto Quagliariello, președintele Consiliului Național al Cercetării din Italia, care a și prefațat-o.

Amintind aprecierile unanime de care s-au bucurat în rîndul specialiștilor monografiile anterioare apărute în Italia, „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari" și „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", prof. Ernesto Quagliariello în prefața ediției italiene a lucrării „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" a subliniat importanta contribuție pe care ultimul volum o aduce la întregirea cercetării fundamentale în domeniul de vîrf, al compușilor macromoleculari și stereoregulați.

Prof. Ernesto Quagliariello aprecia că noua monografie „ni se recomandă ca o lucrare de mare densitate științifică și, totodată, ca purtătoare a unui mesaj exemplar: acela că între cercetarea academică, consacrată entuziast cunoașterii, și cercetarea orientată spre progres tehnologic și material nu numai că nu există incompatibilități de principiu și atitudine, ci, dimpotrivă, există o unitate și o armonie stimulatoare, ceea ce invită la o angajare sinceră și nelimitată a tuturor celor ce muncesc pe tărîmul științei".

Evidențiind valoarea științifică de excepție a lucrării tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU, prof. Quagliariello subliniază, în încheierea prefeței, faptul că aceasta contribuie „la mai buna cunoaștere între oamenii de știință din cele două țări — o invitație la dialog și cooperare în folosul reciproc, al înțelegerii dintre națiuni, al progresului și păcii".

Apariția traducerii italiene a lucrării „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" de academician doctor inginer

ELENA CEAUȘESCU a prilejuit organizarea unei alte ceremonii, care s-a desfășurat la Palatul Serbelloni din Milano, ceremonie prezidată de prof. Renato Ugo, reprezentant al Consiliului, Director al Grupului „Montedison", expert pentru probleme de cercetare și inovație din cadrul grupului.

Manifestarea a fost deschisă de către prof. Cesare Cardini, președintele Societății Italiene de Chimie, care, în cuvîntul său, a făcut aprecieri elogioase asupra operei științifice și a personalității de excepție a tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU, arătînd: „În calitate de președinte al Societății Italiene de Chimie mi-a revenit onoarea de a deschide această manifestare de prezentare a traducerii italiene a cărții doamnei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU privind polimerizarea stereospecifică a izoprenului, lucrare de mare cuprindere în domeniul ei de profil, menită să amplifice interesul lumii științifice pentru această personalitate excepțională, care desfășoară o bogată activitate științifică, precum și o intensă muncă politică și socială. În fruntea Institutului Central de Chimie, pe care l-a creat și format într-o structură modernă, de mare performanță, academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU efectuează și conduce rodnice cercetări, fundamentale și aplicative, în domeniul compușilor macromoleculari. Bine cunoscute sînt contribuțiile sale în sfera sintezei polimerilor, a caracterizărilor fizico-chimice, în studierea relațiilor dintre structură și proprietățile compușilor macromoleculari, precum și în cercetarea cu profil tehnologic, destinată aplicării rezultatelor obținute".

Relevînd importanța acordată în România îmbinării cercetării științifice cu practica productivă, orientare constant promovată de către secretarul general al partidului, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU, care conferă o finalitate precisă oricărei cercetări teoretice de valoare, printre care, la loc de frunte, se înscrie monografia „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", prof. Cesare Cardini remarca: „Unul din marile merite ale autorului monografiei de față este acela de a fi știut să pună rezultatul cercetărilor de bază în folosul tehnologiilor de producție, în concordanță cu cerințele industriei naționale și cu înfăptuirile tehnicii mondiale".

Apoi, prof. Cesare Cardini a făcut o prezentare de ansamblu a lucrării tovarășei ELENA CEAUȘESCU „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", relevînd fundamentele științifice care conferă o valoare de excepție monografiei. „Lucrarea se deschide cu o introducere istorică privind polimerizarea stereospecifică, proces chimic ce a devenit posibil și ca urmare a cercetărilor fundamentale ale lui Giulio Natta, laureat al Premiului Nobel. Cartea tratează apoi caracteristicile structurale ale polimerilor stereoregulați, particularitățile sistemelor catalitice necesare obținerii lor, ale proceselor de producție corespunzătoare, ale cerințelor de purificare a materiilor prime și produselor, precum și procedeele de caracterizare a acestora".

În încheierea alocuțiunii sale, prof. Cesare Cardini a spus: „. . . doresc să exprim academicianului doctor inginer ELENA CEAUȘESCU întreaga noastră admirație față de personalitatea și opera sa, față de înalta competență cu care, prin întreaga activitate pe care o desfășoară, face cunoscute și apreciate în întreaga lume remarcabilele realizări ale științei românești".

La ceremonia care a avut loc la Milano au mai luat cuvîntul prof. Italo Pasquon, din partea Asociației Italiene de Inginerie Chimică, care a făcut o prezentare științifică detaliată a volumului prezentat în traducere italiană, iar în încheiere, prof. Renato Ugo, care și-a manifestat marea satisfacție de a participa, și cu acest prilej, la o dezbatere științifică de înalt nivel pe marginea unei lucrări de o mare valoare teoretică și aplicativă, evocînd personalitatea multilaterală a tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU, făcînd aprecieri elogioase față de țara noastră, față de impetuoasa ei dezvoltare industrială.

„În Italia — a arătat în cuvîntul său prof. Renato Ugo — nutrim o mare admirație față de dezvoltarea industrială și științifică a României, față de eforturile acestei țări, ale științei și tehnologiei sale naționale — al căror ilustru reprezentant este academicianul doctor inginer ELENA CEAUȘESCU — pentru propășirea națiunii române, pentru progresul ei".

Ceremonia de prezentare a monografiei „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", organizată la Palatul Serbelloni din Milano, de Societatea Italiană de Chimie și de Grupul „Montedison", a prilejuit și organizarea unei expoziții de carte științifică românească, care a oferit vizitatorilor o amplă perspectivă asupra înfăptuirilor științei și tehnicii din țara noastră, la loc central aflîndu-se lucrările datorate gîndirii și creației teoretice a tovarășei academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU.

Apariția celor două volume reprezintă un moment de referință în literatura științifică și social-politică, punînd la îndemîna cititorilor două lucrări cu totul remarcabile, care contribuie la îmbogățirea spiritualității unui popor ce pășește ferm pe drumul luminos al socialismului și comunismului, avînd drept călăuză istoricele hotăriri ale Congresului al XIII-lea al Partidului Comunist Român.

MIHAIL FLORESCU

Tendințe noi în procesele de epurare și tratare a apelor și în recuperarea produselor utile din acestea

C.Z.: 628. 543

Se prezintă noi direcții de cercetare și de soluționare a epurării apelor reziduale din industrie. Concepția de bază a lucrării și motivația care se prezintă constă în recuperarea poluanților din apă și nu în distrugerea acestora. Sînt prezentate diverse soluții de recuperare a metalelor neferoase din apele reziduale, catalizatorilor uzați, metalelor neferoase din industria de fire și fibre artificiale (Zn) etc. Se dau exemple de recuperare a cromului, cuprului și argintului. Recuperarea poluanților de origine organică constituie, de asemenea, o preocupare în vederea valorificării acestora. Referitor la biomasa reziduală din diverse procese tehnologice se recomandă valorificarea acesteia prin fermentare și transformare în diverse produse utile (alcooli, proteine și biometan).

New directions of research and solutioning of waste waters problem in industry are described. The basic conception of the paper and the motivation presented consists in the recovery of polluants from the waste waters and not in their destruction. Various solutions of recovery of nonferrous metals from waste waters, of the used catalysts, of nonferrous metals from the industry of chemical fibers and yarns, (Zn), etc. are suggested. Examplesare given for chrom, copper and silver recovery. The organic polluants recovery for turning to better account is also taken into consideration. The residual biomass resulted from different technological processes, should be turned to account, by fermentation and conversion to useful products (alcohols, proteins and biomethane).

Описываются новые направления исследования и разрешения вопросов очистки промышленных сточных вод. Основной принцип работы и представляемое обоснование состоит в рекуперации загрязняющих веществ из воды, а не в их разрушении. Представляются различные пути рекуперации цветных металлов из сточных вод, использованных катализаторов, цветных металлов из промышленности искусственных волокон и нитей (Zn) и т. д. Приводятся примеры рекуперации хрома, меди и серебра. Уделяется также внимание рекуперации загрязняющих веществ органического происхождения с целью их повторного использования. Что касается отработанной биомассы из разнообразных технологических процессов, то здесь рекомендуется ее использование путем ферментации и превращения в различные полезные продукты (спирты, белки и биометан).

După cum este cunoscut, apa este un element esențial și indispensabil vieții, resursele de apă ale unei țări constituindu-se ca element limitativ al dezvoltării economice și sociale.

Pornind de la acest fapt, la indicația și din sarcina conducerii superioare de partid și de stat, s-a elaborat Programul de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și introducere a progresului tehnic în domeniul gospodăririi apelor pentru perioada 1981—1990. Acest program cuprinde patru direcții principale:

— cunoașterea resurselor de apă sub aspect calitativ și cantitativ;

— cercetări și studii de valorificare complexă și rațională a resurselor de apă;

— utilizarea rațională a apelor în industrie, agricultură și centrele populate;

— îmbunătățirea și elaborarea de noi tipuri de aparatură, echipamente și utilaje de gospodărire a apelor.

În ceea ce privește subprogramul referitor la folosirea rațională a apelor în industrie și, în mod special, în industria chimică — ea fiind una dintre cele mai poluante ramuri industriale — s-a impus cu necesitate depunerea unor eforturi deosebite în următoarele direcții:

a) folosirea rațională a resurselor de apă, cu normarea strictă a cerințelor de apă pe unitatea de produs — domeniu în care s-au realizat progrese importante în țară, dar problema este totuși insuficient rezolvată față de importanța sa și comparativ

MIHAIL FLORESCU, ministru secretar de stat la Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie.

cu stadiul actual al rezolvării problemei pe plan mondial;

b) protecţia calităţii apelor prin micşorarea gradului de poluare termică şi chimică la evacuarea în emisari a apelor uzate industriale.

În acest sens se impune:

— să se respecte cu stricteţe normele în vigoare privind deversarea apelor uzate în emisari, la concentraţii ale impurificatorilor conform valorilor admise;

— să crească gradul de recirculare atît pentru micşorarea poluării, cît şi pentru scăderea substanţială a consumului de apă;

— să se elaboreze tehnologii pentru recuperarea metalelor şi substanţelor utile din apele reziduale care să contribuie în acelaşi timp la epurarea apelor şi la reintroducerea în circuitul economic a unor produse valoroase;

— în adoptarea de noi tehnologii, consumul de apă şi evacuarea unor ape reziduale puternic impurificate să constituie un criteriu important de decizie;

— în ultimul rînd, dar cel mai important, să se aplice tehnologii de epurare moderne, care să realizeze îndepărtarea avansată a impurificatorilor din apele uzate industriale. În aceeaşi idee, se circumscrie dotarea staţiilor de tratare cu echipamente adecvate, precum şi cu personal cu calificare corespunzătoare.

În cele ce urmează se vor expune cîteva tendinţe noi în procedeele de tratare a apelor uzate, subliniindu-se unele realizări importante în domeniu, la nivel naţional.

Procedee moderne de epurare a apelor reziduale industriale

Apele reziduale provenite din industria chimică sînt caracterizate printr-un conţinut mare de substanţe organice cu str[illegible]ri complexe şi variate şi de compuşi minerali — [illegible]izi, săruri, baze. Aceşti impurificatori conferă apelor reziduale un grad ridicat de toxicitate, impunîndu-se cu necesitate epurarea acestora înainte de deversarea lor în emisar, legislaţia în vigoare precizînd limitele admise pentru diversele categorii de poluanţi chimici de sinteză sau de provenienţă animală sau vegetală.

Printre impurificatorii cu caracter toxic se remarcă combinaţii organice cu clor, fosfor, sulf, azot, combinaţii organo-metalice, compuşi anorganici cu clor, fluor, sulf în diverse stări de oxidare, azotiţi, azotaţi, amoniu, mercur, fosfor, cianuri, ioni de metale grele etc.

În scopul îndepărtării avansate a acestor impurificatori din apele reziduale şi al încadrării în limitele impuse pentru deversare, au fost elaborate tehnologii de tratare care, pe lîngă o eficienţă de epurare maximă, au urmărit şi recuperarea şi valorificarea produselor utile.

Procedeele de epurare a apelor uzate se stabilesc în funcţie de compoziţia apelor şi se bazează pe metode clasice fizico-chimice şi biologice, precum şi pe metode moderne, cum sînt: oxidarea catalitică în fază omogenă şi eterogenă, oxidarea electrochimică, dializa şi electrodializa, osmoza inversă, separarea în cîmp magnetic etc.

Pentru poluanţii aflaţi în suspensie sau dizolvaţi sub formă ionică (de exemplu ioni de metale) se aplică, de regulă, metode fizico-chimice de îndepărtare din ape prin operaţii de precipitare, floculare, sedimentare şi filtrare. În multe cazuri, procedeele elaborate au realizat şi recuperarea unor elemente valoroase din apele reziduale evacuate din unele procese industriale de sinteză.

Se menţionează, astfel, procedeul de recuperare a ionilor de zinc în condiţii controlate de *p*H din apele provenite de la obţinerea fibrelor artificiale din celuloză sau din alte procese de sinteză organică. Se realizează în acest fel recuperarea zincului şi reintroducerea lui în proces cu randamente de peste 98%, economisindu-se importante cantităţi de Zn şi, deci, reducerea consumurilor specifice şi a preţului de cost al fibrelor.

Un alt exemplu edificator îl constituie procedeul de epurare a apelor cu conţinut de mercur aflat sub forma unor combinaţii anorganice sau organice complexe. Utilizîndu-se metode de lucru în medii reducătoare la *p*H controlat, se realizează epurarea apelor cu recuperarea mercurului metalic, cu randamente de peste 99,9%.

Pe acelaşi principiu de reducere în condiţii controlate, se bazează procedeul de epurare a apelor reziduale impurificate cu crom hexavalent. Procedeul realizează şi recuperarea cromului sub formă de hidroxid de crom.

În acelaşi context, de recuperare şi valorificare a unor materii şi materiale deficitare, se înscriu procedeele de recuperare a argintului şi cuprului din deşeuri.

Elaborarea procedeului de recuperare a argintului din materiale fotosensibile uzate a fost posibilă ca urmare a realizării unei tehnologii noi de halogenare a acestuia, utilizîndu-se reactivi cu cost foarte scăzut (de circa 200 de ori mai mic decît în sistemele clasice).

Procedeul de recuperare a cuprului electrolitic de înaltă puritate prezintă ca noutate faptul că acesta se obţine din soluţii de azotat, într-o celulă echipată cu o membrană specială.

Ambele procedee au dat rezultate foarte bune la fază micropilot şi se află în etapa de transpunere la nivel industrial.

Un domeniu relativ nou în epurarea apelor reziduale îl constituie aplicarea procedeelor catalitice redox, în fază omogenă sau eterogenă. Aceste procedee permit, în multe cazuri, distrugerea totală a impurificatorilor din ape sau convertirea lor în produşi netoxici, biodegradabili. Astfel, se aminteşte procedeul catalitic de tratare în fază omogenă a apelor cu conţinut de sulfuri şi/sau sulfiţi, prin care se realizează oxidarea totală a acestora la sulfaţii respectivi, cu randamente de peste 99%, în timp foarte scurt (30 min).

Procedeul se poate aplica la epurarea apelor reziduale cu sulfuri provenite de la spălarea gazelor de piroliză, cracarea catalitică, industria pesticidelor, spălarea gazelor de cocserie, tăbăcirea pieilor, unele sinteze de intermediari pentru coloranţi şi medicamente etc.

Printre impurificatorii organici cei mai frecvenţi sînt întîlnite substanţe din clasa fenolilor, care prezintă un grad ridicat de toxicitate asupra organismelor acvatice. Posibilităţile de tratare biologică

a apelor cu conținut de fenoli sînt limitative, în primul rînd din punctul de vedere al concentrației impuse la intrarea în stație (deci a necesarului de apă de diluție), a complexității structurale a impurificatorilor, a prezenței altor substanțe care pot influența procesele de degradare biologică.

Pentru a se înlătura aceste neajunsuri, s-a dezvoltat o serie de procedee de epurare a apelor reziduale cu conținut de fenoli, și anume:

— procedee catalitice redox, în fază omogenă sau eterogenă, la temperatura și presiunea ambiantă, în condiții de *p*H controlate, care duc la obținerea unor randamente de peste 95% în distrugerea fenolului;

— procedee bazate pe adsorbție pe sorbenți indigeni (cărbune activ, suporți macromoleculari etc.), cu posibilități de recuperare a fenolului ca fenolat și refolosirea lui în procesele de bază;

— procedee bazate pe extracție selectivă cu solvenți specifici, cu recuperarea unor importante cantități de materie primă. Este cazul epurării apelor cu conținut de pentaclorfenol prin extracție selectivă cu tricloretilenă, urmată de recuperarea pentaclorfenolului.

Desigur, optarea pentru o anumită tehnologie de epurare se face, pentru fiecare situație, în funcție de randamentul acesteia și de rezultatele calculului economic.

Cu toate realizările obținute în domeniu, în condițiile actuale, se epurează integral numai 25% din apele uzate circa 45% se epurează parțial, iar 30% se evacuează în cursuri de apă total neepurate. Această situație impune în continuare un efort considerabil pentru elaborarea și aplicarea unor tehnologii complexe de epurare, concomitent cu perfecționarea actualelor procedee de epurare.

O problemă de mare importanță și actualitate, strîns legată de volumele de ape uzate evacuate din industrie, o constituie problema apei industriale necesare desfășurării în bune condiții a proceselor tehnologice. În continuare, vor fi evidențiate cîteva aspecte legate de procedeele moderne de tratare și pregătire a apelor pentru industrie.

În acest domeniu, cercetarea științifică a căpătat o deosebită amploare începînd cu al cincilea deceniu și s-a dezvoltat continuu atît în țările cu economie avansată, cît și în țările în curs de dezvoltare.

În perioada actuală, tratarea apelor în vederea purificării lor avansate constituie una dintre problemele de o mare însemnătate, care se află în atenția conducătorilor și a guvernelor din toate țările lumii.

Aceasta este o acțiune de mari proporții, care are drept scop concentrarea eforturilor țărilor din lumea întreagă pentru promovarea de tehnologii noi, moderne.

Procesul actual al intensificării poluării mediului înconjurător, generat de dezvoltarea prioritară a industriei românești, a făcut iminentă intensificarea cercetărilor în domeniul tratării apelor, avînd drept scop final reutilizarea lor ca apă tehnologică în diversele procese industriale.

La aceasta se adaugă cerințele proceselor tehnologice moderne cu privire la calitatea apei.

Cercetările efectuate au condus și conduc în continuare la elaborarea de procedee moderne, economice, simple, sigure în exploatare — de îndepărtare a poluanților de orice natură, ale căror concentrații depășesc valorile admise legal.

Astfel, la exploatarea generatoarelor de abur de înaltă presiune, cît și în unele procese tehnologice speciale, condițiile de calitate privind puritatea apei sînt deosebit de severe.

Fenomenele ce au loc în situația exploatării generatoarelor de abur de înaltă presiune, la interfața metal — apă, constau și din procese nedorite de transfer de materie, grefate pe fluxul general al transferului termic, procese cu rol negativ în exploatare, ele ducînd în final chiar la scoaterea din uz a utilajelor. Aceste fenomene sînt generate de concepția constructivă a agregatului și de calitatea apei utilizate.

Se impune, astfel, ca necesitate, tratarea apelor naturale de suprafață, a căror compoziție chimică, în marea lor majoritate, este deteriorată în contextul actual al poluării mediului înconjurător.

În acest sens, o problemă a cărei rezolvare reprezintă un grad avansat de dificultate o reprezintă îndepărtarea substanțelor organice din apele naturale de suprafață, substanțe a căror prezență este datorată activității biologice a organismelor existente și deversărilor.

S-a impus realizarea îndepărtării acestor poluanți care influențează negativ nu numai tehnologia propriu-zisă ce utilizează aceste ape, ci și capacitatea schimbătorilor de ioni utilizați în fazele ulterioare de tratare.

Pe baza cercetărilor și experimentărilor efectuate, a fost elaborată o tehnologie de purificare avansată a apelor naturale de suprafață, bazată pe adsorbția substanțelor organice pe cărbune activ de fabricație indigenă, pregătit în condiții speciale.

De asemenea, au fost studiate și sînt studiate în continuare noi posibilități de tratare a apelor de suprafață supuse în prealabil unui proces de limpezire, prin metoda adsorbției, utilizînd drept sorbenți copolimeri stirenici (produși de fabricație indigenă curentă).

Dintre poluanții de natură anorganică cu pondere mare și cu implicații în modul de tratare a apelor, se menționează ionii amoniu, Ca, Mg, cloruri și sulfați. Efectele negative ale acestora se manifestă încă la faza de limpezire a apei, acțiunea lor manifestîndu-se și la exploatarea instalațiilor de demineralizare, prin poluarea ireversibilă a anioniților și cationiților.

În vederea îndepărtării acestora, s-au dezvoltat noi procedee.

La faza de limpezire, care are rolul de îndepărtare a suspensiilor, de reducere a substanțelor organice și a silicei coloidale, se remarcă introducerea tot mai largă a adjuvanților de coagulare de tip polielectrolitic cu caracter ionic sau slab ionic.

În țara noastră se cunosc produșii „POLIAS", pe bază de poliacrilamidă, precum și cei denumiți „POLINIT", obținuți pe cale semiindustrială.

Pentru obținerea unui grad avansat de limpezire, au fost elaborate diferite structuri de paturi filtrante, atît în ceea ce privește compoziția (cuarț, antracit, produși de polimerizare și policondensare), cît și granulometria.

Toate aceste procedee au condus la modificări constructive și funcționale ale aparatelor, respectiv ale filtrelor și decantoarelor: decantare cu recircularea nămolurilor, filtre cu straturi suprapuse, filtre aluvionare.

Prin aplicarea procedeelor menționate, apele rezultate se caracterizează printr-un grad avansat de puritate, putînd fi redate, în vederea utilizării, în diverse domenii de activitate economică: industrie, agricultură, transporturi.

Traducerea în viață a realizărilor cercetării românești amintite revine atît Consiliului Național al Apelor, cît și tuturor ministerelor și organelor centrale implicate și, în special, industriei chimice, în sensul unei activități vii, necontenite, de aplicare a Directivelor Congresului al XIII-lea al P.C.R. și a prețioaselor indicații date de secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, în ceea ce privește protecția apelor, păstrarea echilibrului naturii, atît de necesar nouă, cît și generațiilor viitoare.

recenzii

* * * Lehrwerk Chemie. Struktur und Bindung. **Manual de chimie. Structură și legătură chimică.** VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie-Leipzig, 1983, 290 pag.

Cartea, editată de un colectiv de autori, este concepută ca un supliment la Manualele teoretice LB 1 și LB 2, care tratează probleme de teorie a legăturii chimice. Ea conține, organizat într-o formă nouă, un material pentru studiul individual, seminarii și aplicații practice, care se bazează pe cunoștințele însușite din manualele menționate. După o parte scurtă în care sînt rezumate aceste cunoștințe, urmează probleme, exerciții și indicații pentru lucrări practice.

În prima parte, A, sînt recapitulate o serie de noțiuni fundamentale și legi esențiale, presupuse a fi cunoscute cititorului și care sînt prezentate în două grupe distincte. Sub denumirea de legi stoichiometrice fundamentale, sînt expuse noțiunile de masă atomică relativă, mol, legea proporțiilor multiple, legea Gay-Lussac a volumelor și legea lui Avogadro, urmate de modul de calcul stoichiometric al compușilor și reacțiilor chimice simple, de aplicații ale ecuației de stare a gazelor perfecte și de legile electrolizei; în ultima parte sînt date indicații pentru obținerea soluțiilor împreună cu o serie de exemple și probleme. Sub denumirea de echilibre chimice în soluții apoase, sînt prezentate soluțiile reale, soluțiile de electroliți, noțiunile legate de echilibre chimice în soluții, echilibre acid — bază și redox.

Partea B se ocupă de structura și proprietățile compușilor chimici. Prezentarea începe cu nucleul și învelișul electronic al atomului și dezvoltă apoi bazele mecanicii cuantice cu aplicații la oscilatorul armonic, atomul de hidrogen și atomii cu mai mulți electroni. Separat, sînt tratate problemele legate de structura și proprietățile moleculelor: geometria și structura lor electronică, teorii cuanto-mecanice ale legăturii chimice, energia de legătură, stări excitate și transferul de electroni în reacții redox. Sînt grupate apoi informațiile privind structura și proprietățile cristalelor. După cîteva informații privind rețelele cristaline, este discutată împachetarea sferelor de același diametru, cristalele ionice, metalice, covalente și moleculare. Fiecare paragraf al părții B este urmat de cîteva exemple și 10 probleme.

Restul cărții (partea C), care se ocupă de proprietățile și reacțiile elementelor chimice și ale combinațiilor lor, are un caracter strict aplicativ urmărind introducerea cititorului în toate detaliile practice ale lucrului într-un laborator de chimie. Autorii recomandă ca înainte de efectuarea încercărilor propuse în manual, să fie studiate următoarele teme din manualul practic AB O intitulat „Introducere în practica de laborator": a) protecția sănătății, protecția muncii și prevenirea și stingerea incendiilor în laboratorul de chimie; b) substanțele chimice, depozitarea, prelevarea, distrugerea și puritatea lor, c) înregistrarea și prelucrarea datelor obținute în cadrul lucrărilor de laborator.

În primul capitol al părții C sînt prezentate cunoștințe de bază, îndrumări și se indică o serie de experiențe privind diferite tehnici de laborator: încălzirea, răcirea și măsurarea temperaturii; prelucrarea sticlei, separarea substanțelor din amestecuri prin filtrare și centrifugare; uscarea, cristalizarea, sublimarea, distilarea, tehnici cromatografice; determinări gravimetrice și volumetrice; tehnici de analiză semi-micro calitativă. Cele 35 de experiențe propuse sînt astfel alese încît să pună cititorul în diferite situații tipice întîlnite frecvent în practica de laborator. Întrebările asociate dîverselor experiențe urmăresc înțelegerea fenomenelor care au loc și interpretarea corectă a rezultatelor.

Următorul capitol al acestei părți aplicative se referă la elementele grupelor principale. Pentru recapitularea cunoștințelor de bază, în fiecare caz este dată și trimiterea la paragraful corespunzător din manualul teoretic LB 2. Experiențele urmăresc familiarizarea cu modul tipic de manipulare a elementului dat, cunoașterea reacției de identificare a lui, respectiv, a grupei principale, precum și cunoașterea compușilor cei mai obișnuiți pe care îi formează cu hidrogenul, halogenii și oxigenul.

Elementele grupelor secundare sînt tratate în capitolul al 8-lea al părții C. După o recapitulare a cunoștințelor privind structura (manualul LB 1) și proprietățile acestor elemente (manualul LB 2) se discută, în paragrafe separate, comportarea lor față de acidul clorhidric, azotic, apă, hidroxid de sodiu și amoniac; problema separării ionilor prin precipitarea hidroxizilor respectivi, precum și diversele reacții ale ionilor metalici cu halogeni, cu diferiți liganzi (OH^-, NH_3, H_2O, CN^- ...) sau cu agenți reducători și oxidanți. Ca și în capitolele anterioare, materialul prezentat constă în esență din experiențele, propuse, cu întrebările aferente. Manualul se încheie cu două capitole referitoare la efectuarea analizelor calitative anorganice și organice. Sînt indicate etapele unei analize calitative anorganice sistematice. Încercările sau reacțiile preliminare, colorarea flacării, culoarea perlei de borax în flacără reducătoare și oxidantă etc., dizolvarea probei și separarea cationilor, urmată de identificarea anionilor.

Capitolul al 10-lea se ocupă de analiza organică calitativă: încercările preliminare, identificarea elementelor, determinarea constantelor fizice, urmate de reacțiile pentru stabilirea grupărilor funcționale.

Avînd în vedere caracterul practic al cărții, într-o anexă sînt date tabele cuprinzînd valorile diferitelor constante fizice, diferite unități pentru energie, energiile de ionizare ale atomilor, distanțele interatomice în molecule poliatomice și anioni complecși, razele covalente ale atomilor, energiile de disociere pentru o serie de legături chimice, grupele punctuale de simetrie a moleculelor etc. În plus, în tabelul 20 este dată descrierea structurală a cîtorva substanțe selecționate.

Ultimele pagini ale cărții conțin indicațiile bibliografice, soluțiile problemelor din text și un index alfabetic pe subiecte.

Cartea se adresează studenților din universități, institute de învățămînt superior, unități de cercetare și celor ce doresc să-și însușească sau reactualizeze cunoștințele fundamentale de chimie.

RODICA MARCHIDAN

RADU VLĂDEA
LUCIAN RUSNAC
TIBERIU SIMANDAN
IOANA ILIE
OANA CARP
CORNELIA CIOBANU
GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA

Chimia C_1.
I. Stadiul actual și perspective

C.Z.: 547.261: 547.28.02: 662.762

Lucrarea tratează într-un ansamblu unitar problematica unui domeniu de mare interes științific și tehnic. Au fost punctate realizările și dificultățile existente în fiecare categorie de procese cuprinse în denumirea generică de „Chimia C_1", așa cum sînt evidențiate în literatura de specialitate.

The paper presents in a unitary way the aspects related to the C_1 chemistry, a field of high scientific and technical interest. The main achievements and the difficulties existing in each class of processes of C_1 chemistry are presented as rendered evident in the literature.

В работе излагается в едином ансамбле проблематика области большого научного и технического интереса. Подчеркнуты достижения и трудности, существующие в каждой категории процессов, объединенных под названием « Химия C_1 », как они изложены в технической литературе.

Orientarea cercetărilor spre alți purtători de carbon decît cei proveniți din țiței sau gaze naturale, atît pentru asigurarea necesarului de benzine, cît și de materii prime pentru industria chimică organică a cunoscut o recrudescență marcată după semnalul de alarmă dat de „criza țițeiului" din 1973. O serie de țări industrializate dependente de importurile de țiței au stabilit programe naționale de cercetări de mare amploare (S.U.A, Japonia, R.F.G., Olanda, Franța ș.a) ale căror prime rezultate au și început să fie transpuse la scară industrială. Principalele preocupări vizează utilizarea oxidului de carbon, a amestecurilor de oxid de carbon și hidrogen, a dioxidului de carbon, precum și a compușilor cu un singur atom de carbon: metanol, formaldehidă sau acid formic ca atare sau în combinație cu alte substraturi organice, cu scopul obținerii unor compuși cu legături noi carbon—carbon. Diversificarea exponențială a cercetărilor fundamentale și aplicative în acest domeniu a determinat circumscrierea sa într-un titlu generic, unanim acceptat, de „chimia C_1" [1].

Baza de plecare a majorității acestor sinteze este constituită de gazul de sinteză obținut din cărbuni prin gazeificare (raport molar $CO : H_2 = 1:1$) sau din gaze naturale (rapoarte $CO : H_2$ variabile). Noile tehnologii, care ar înlocui procesele existente bazate pe olefine, sînt dependente din punct de vedere economic, în primul rînd, de prețul țițeiului brut și de îmbunătățirea tehnologiilor de gazeificare a cărbunilor. Deși sînt necesare investiții substanțiale pentru transformarea cărbunilor în gaz de sinteză, prețul de cost mai scăzut al acestora comparativ cu țițeiul, precum și siguranța unor rezerve incomparabil mai mari de cărbune permit să se considere noile tehnologii ca o alternativă viabilă pentru viitorul apropiat. În același timp, s-a reconsiderat și oportunitatea exploatării unor mari zăcăminte de gaze naturale din zone îndepărtate sau greu accesibile, al căror principal inconvenient era transportul pe distanțe mari. Gazele sînt transformate în metanol, sau alte produse chimice cu valoare înglobată mare, al căror transport este incomparabil mai ieftin. Un exemplu este oferit de Arabia Saudită, unde compania Japan-Saudi Arabia Methanol construiește o instalație de 2000 t/zi metanol, care va fi exportat în țările industrializate la un preț competitiv [1].

Analiza economică a proceselor C_1 a evidențiat cîteva atribute esențial necesare pentru competitivitatea acestor procese:

— Utilizarea unor materii prime ieftine în domeniul gaz de sinteză brut pînă la paraformaldehidă. Aceasta este cu atît mai important cu cît majoritatea proceselor C_1 necesită investiții mai mari decît procesele existente. De remarcat faptul că circa 40% din prețul CO sau al gazului de sinteză se datoresc purificării gazului brut.

— Realizarea unor randamente mari. Ca exemplu se poate da procesul Monsanto de obținere a acidului acetic prin carbonilarea metanolului.

— Valorificarea integrală a carbonului, oxigenului și hidrogenului din materia primă. Un proces de tipul $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$ care reține tot

Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timișoara.
Ing. LUCIAN RUSNAC și ing. TIBERIU SIMANDAN, ICECHIM — Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — Timișoara.
Chim. IOANA ILIE, chim. OANA CARP, chim. CORNELIA CIOBANU, dr. ing. GRIGORE POP și ing. GAVRIL MUSCA, ICECHIM, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — București.

carbonul şi oxigenul din materia primă în produsul dorit va fi mult mai eficient decît procesele de tipul:

$$CH_3OH + CO + H_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$

care consumă hidrogen şi oxigen pentru a forma apă. Consumurile specifice de materii prime cresc foarte mult în acest caz. Din tabelul 1 rezultă că stoichiometrii optime au acidul acetic şi etilenglicolul, care au acelaşi raport O/C ca şi gazul de sinteză. Pentru alcooli şi, în special, pentru olefine sau alcani, oxigenul, hidrogenul şi carbonul sînt consumate parţial pentru formarea de apă sau dioxid de carbon. În acest caz, chiar la selectivităţi de 100%, consumurile specifice de gaz de sinteză sînt foarte mari.

— Costuri de operare scăzute. Acestea însumează costurile utilităţilor, catalizatorilor şi materialelor, precum şi al amortismentelor investiţiei. În acest sens se impun cercetări care să reducă costurile, pentru a asigura competitivitatea noilor procese [2].

Considerentele economice menţionate, precum şi estimările de cerere a unor produse chimice au determinat o anumită eşalonare a priorităţilor de cercetare în chimia C_1. În figura 1 se prezintă aceste direcţii de cercetare rezultate dintr-o perspectivă economică sugerată de U.S. Gulf Coast, faţă de care există o serie de excepţii determinate de condiţii specifice [2].

În partea stîngă sînt date costurile relative ale materiilor prime potenţiale estimate în perspectiva unei majorări a preţului ţiţeiului cu 50% în anul 1990. În partea dreaptă, sînt redate priorităţile de cercetare—dezvoltare rezultate prin însumarea potenţialelor economice şi tehnologice. Produsele sînt împărţite în trei grupe: cu potenţial mare, moderat şi scăzut. Etilenglicolul este inclus în prima grupă,

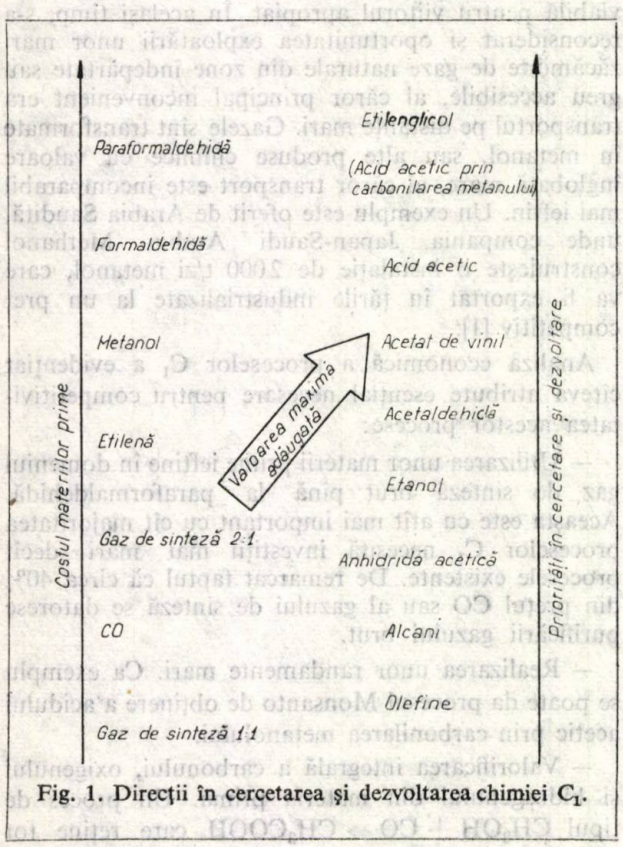


Fig. 1. Direcţii în cercetarea şi dezvoltarea chimiei C_1.

deoarece are o stoichiometrie ideală de formare din gaz de sinteză, se cunosc cîteva căi distincte de obţinere, iar procesul bazat pe etilenă are o eficienţă relativ scăzută. Acidul acetic obţinut prin carbonilarea metanolului este trecut în paranteze, pentru a se putea diferenţia potenţialul său comercial existent de cel de cercetare.

Acidul acetic (direct din gaz de sinteză) şi acetatul de vinil formează grupa cu potenţial moderat. Acidul acetic are o stoichiometrie ideală şi un debuşeu în creştere. Totuşi, tehnologia existentă este bazată tot pe gaz de sinteză, potenţialul unui alt proces C_1 depinzînd, în primul rînd, de diferenţa dintre costurile gazului de sinteză 1:1 şi costurile metanolului şi CO. Acetatul de vinil are o stoichiometrie de reacţie relativ bună, un debuşeu prevăzut în creştere, iar tehnologiile existente, bazate pe etilenă, folosesc, în proporţie de 70%, tot gaz de sinteză. Totuşi, costurile de operare ale tehnologiilor actuale sînt relativ scăzute.

Alcanii, olefinele, acetaldehida, etanolul şi anhidrida acetică formează grupa cu potenţial scăzut. În cazul alcanilor şi olefinelor, stoichiometria reacţiilor este principalul inconvenient; în cazul acetaldehidei şi anhidridei acetice, nu se prevăd creşteri ale necesarului, iar alcoolul etilic este puternic concurat de procesele biotehnologice. Există, însă, o serie de excepţii: obţinerea de alcani şi olefine din cărbune pe direcţia gaz de sinteză (procedeul SASOL — Republica Sud-Africană), datorită factorilor economici şi politici locali; anhidrida acetică obţinută prin carbonilarea acetatului de metil este produsă de Tennessee Eastman, care posedă şi zăcăminte mari de cărbune de bună calitate; obţinerea de benzină din metanol (procedeul Mobil) în Noua Zeelandă, care posedă rezerve mari de gaze naturale, iar condiţiile geopolitice nu favorizează importul ţiţeiului [2].

În cele ce urmează se va face o trecere în revistă a stadiului actual al cercetărilor din chimia C_1. În acest scop, s-a ales o variantă de clasificare după materiile prime utilizate, deoarece clasificarea întîlnită în literatură [2], după produsele de reacţie, escamotează elementele comune ale multor procese. Pe baza definiţiei enunţate pentru chimia C_1, care stipulează formarea unor noi legături carbon-carbon, nu se discută sinteza metanolului, dar se inserează procesul de hidroformilare a olefinelor (sinteza „oxo").

I. Procese bazate pe gaz de sinteză

1. *Obţinerea hidrocarburilor sintetice*, deşi este un proces dezavantajat stoichiometric, prin blocarea unor părţi de oxigen, hidrogen şi/sau carbon sub formă de H_2O sau CO_2, a fost cel mai mult studiată. Eforturile de a produce combustibili lichizi din gaz de sinteză obţinut din cărbune datează încă din anul 1920 şi cercetările au continuat în Europa între anii 1920—1945, sub denumirea de sinteze Fischer-Tropsch (F—T). În acea perioadă, raportul preţurilor ţiţei : cărbune era de 10:1, procesul F—T fiind avantajos economic. Creşterea disponibilităţilor de ţiţei după 1940 a determinat scăderea acestui raport la 3 : 1 şi, ca rezultat, procesul F—T a devenit neren-

Tabelul 1

STOICHIOMETRIA DE REACȚIE TEORETICĂ PENTRU DIFERITE PRODUSE DIN GAZ DE SINTEZĂ

Produs	Stoichiometria de reacție	Consumuri specifice, kg/kg	Raport H_e/CO în gazul de sinteză
Acid acetic	$2H_2 + 2CO \rightarrow CH_3COOH$	1	1
	$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$	1	0
Etilenglicol	$3H_2 + 2CO \rightarrow HOC_2H_4OH$	1	1,5
Anhidridă acetică	$CH_3COOCH_3 + CO \rightarrow (CH_3CO)_2O$	1	0
Acetaldehidă	$3H_2 + 2CO \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	1,4	1,5
Etanol	$4H_2 + 2CO \rightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$	1,4	2
Etilenă	$4H_2 + 2CO \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$	2,3	2
Octan	$17H_2 + 8CO \rightarrow CH_3(CH_2)_6CH_3 + 8H_2O$	2,3	2,1

tabil. O situație de excepție este cea din Republica Sud-Africană, unde condițiile politico-economice au determinat menținerea unor prețuri extrem de scăzute la cărbune, asigurând astfel competitivitatea hidrocarburilor sintetice. În prezent în această țară, lucrează trei instalații, una după tehnologia F-T și două după tehnologii proprii SASOL—SYNTHOL. Produsele de reacție sînt distribuite pe domenii largi, atît în cazul hidrocarburilor, cît și al compușilor oxigenați, care le însoțesc în cantități mari. Deoarece procesele F—T decurg printr-un mecanism de creștere a lanțului, distribuția produselor de reacție poate fi descrisă printr-o cinetică de polimerizare Schulz—Flory. În figura 2 se prezintă o distribuție tipică de produse ce pot rezulta în diferite condiții de operare sau diverse „grade de polimerizare" [3].

Principalele dezavantaje ale sintezelor F—T pot fi rezumate astfel:

— lipsa de selectivitate, toate produsele fiind termodinamic favorizate în condițiile de lucru [3];

— obținerea unor hidrocarburi liniare care trebuie prelucrate pentru a fi utilizate în benzine;

— producerea concomitentă de apă sau CO_2, cu pierderile corespunzătoare de hidrogen, carbon și oxigen;

— exotermicitatea foarte mare a procesului, ceea ce limitează productivitatea catalizatorului și impune utilizarea unor catalizatori robuști.

Experiența cîștigată pe cele trei instalații în funcțiune ale firmei Sasol permite, însă, unele concluzii interesante [4]. În funcție de tipul de reactor și de condițiile de operare, gama de produse poate să varieze în domenii foarte largi. Reactoarele cu strat fix de catalizator, tip schimbător de căldură multitubular, lucrează la circa 2,7 MPa și 500 K cu viteze liniare mari ale gazelor, ceea ce permite o îndepărtare rapidă a căldurii de reacție și o funcționare aproape izotermă. Gazele nereacționate se recirculă. Se obțin cu preponderență ceruri, iar catalizatorii sînt oxizi de fier depuși pe silicagel promotați cu alcalii. Reactoarele cu transport de catalizator în strat fluidizat (procedeul Synthol) (fig. 3) [4] realizează îndepărtarea a circa 35% din căldura generată prin schimbătoarele de căldură înglobate, restul fiind preluat de gazele de reacție. Datorită turbulenței mari, gradientul radial de temperatură este scăzut. Temperaturile de ieșire sînt de circa

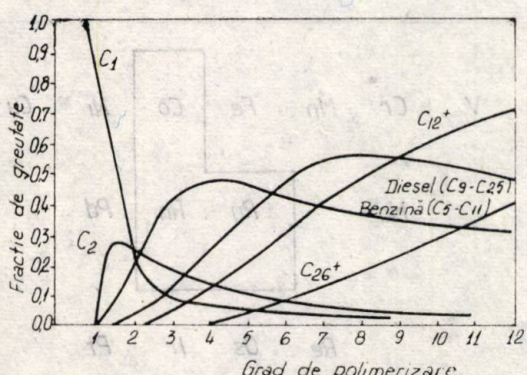


Fig. 2. Limitări în selectivitatea sintezei Fischer—Tropsch determinate prin funcția de distribuție Schulz—Flory.

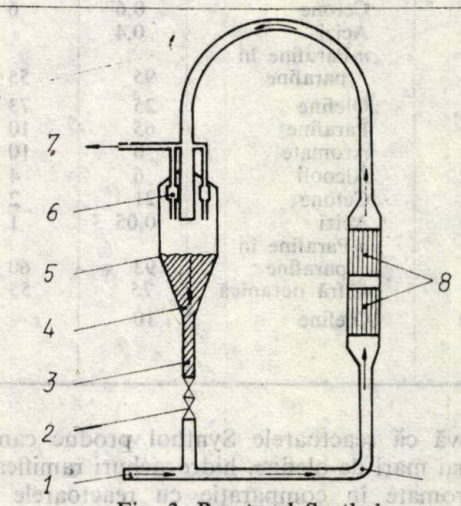


Fig. 3. Reactorul Synthol:
1 — materie primă proaspătă și recirculată; *2* — robinet cu sertar; *3* — conductă; *4* — catalizator; *5* — zonă de acumulare catalizator; *6* — cicloane; *7* — gaze reziduale; *8* — grupuri de răcire; *9* — amestec gaz-catalizator.

590—630 K. Condițiile de operare sînt astfel alese, încît să minimalizeze producerea de ceruri lichide, care ar împiedica fluidizarea. Se utilizează oxizi de fier topiți drept catalizatori, promotorii necesari fiind adăugați în timpul topirii. Controlul mărimii particulelor este important pentru optimizarea fluidizării. O comparație între produsele obținute în cele două tipuri de reactoare este dată în tabelele 2 și 3 [4].

Tabelul 2

SPECTRUL DE PRODUSE F—T OBȚINUTE ÎN DOUĂ TIPURI DE REACTOARE

Spectru de produse	Reactor tip	
	Strat fix	Synthol
CH_4	2,0	10
C_2H_4	0,1	4
C_2H_6	1,8	4
C_3H_6	2,7	12
C_3H_8	1,7	2
C_4H_8	3,1	9
C_4H_{10}	1,9	2
$C_5 - C_{11}$ (benzine)	18	40
$C_{12} - C_{18}$ (motorine)	14	7
$C_{19} - C_{23}$	7	—
$C_{24} - C_{35}$ (ceruri medii)	20	4
C_{35} (ceruri solide)	25	—
Derivați neacizi, solubili în apă	3,0	5
Acizi solubili în apă	0,2	1

Tabelul 3

PROPRIETĂȚILE PRODUSELOR F—T OBȚINUTE ÎN DOUĂ TIPURI DE REACTOARE

Fracțiune produse	Proprietăți	Reactor tip	
		Strat fix (compoziții în %gr.)	Synthol
Gazolină C_5-C_{11}	Olefine	32	65
	Parafine	60	14
	Aromate	0	7
	Alcooli	7	6
	Cetone	0,6	6
	Acizi	0,4	
	n-Parafine în parafine	95	55
Motorine $C_{12}-C_{18}$	Olefine	25	73
	Parafine	65	10
	Aromate	0	10
	Alcooli	6	4
	Cetone	21	2
	Acizi	0,05	1
	n-Parafine în parafine	93	60
	Cifră octanică	75	55
Ceruri medii $C_{24}-C_{35}$	Olefine	10	—

Se observă că reactoarele Synthol produc cantități mult mai mari de olefine, hidrocarburi ramificate și chiar aromate în comparație cu reactoarele în strat fix. Indiferent de tipul de reactor utilizat, spectrul de produse este larg, dar el poate fi modificat pentru a maximaliza o fracțiune dorită. Principalii parametri cu care se poate acționa asupra selectivității îi constituie formula de catalizator și promotorii, temperatura și compoziția gazelor de alimentare. Temperaturile variază între 450 și 660 K, presiunile între 0,1 și 7,5 MPa, iar cantitățile relative de CO, H_2, CO_2 și H_2O etc. în alimentat variază în domenii largi. Selectivitatea în metan poate varia între 2 și 30%, iar în ceruri cu p.t.>770 K, între 0 și circa 50%. Producerea de hidrocarburi C_2-C_4 (max. 40%) este însoțită de formarea de CH_4 (35%) și produse lichide (24%).

Alte două tipuri de reactoare sînt în fază de testări în piloți, reactorul cu catalizator suspendat în lichid inert („slurry") și reactorul cu strat fluidizat fix.

Datele din literatură existente (apreciate la cel puțin 5000 de referințe bibliografice) atestă preocuparea diverselor școli de cercetare pentru îmbunătățirea selectivității procesului F—T, dar și absența unor rezultate notabile în acest sens. Plecînd de la realitatea unui spectru larg de hidrocarburi și compuși oxigenați existenți în efluentul F—T, Stowe și Murchison [5] de la firma Dow Chemical au propus prelucrarea produselor secundare (hidrocarburi C_{5+} și compuși oxigenați), după o separare grosieră, pe un catalizator zeolitic cu selectivitate de formă tip ZSM-5. Rezultatele prezentate sînt promițătoare și se afirmă [6] că transpunerea la scară industrială este posibilă în caz de necesitate.

2. *Obținerea compușilor oxigenați* a fost studiată atît în sisteme catalitice omogene, cît și eterogene. Primele exemple de producere a unor compuși oxigenați direct din gaz de sinteză au fost menționate de Gresham și Schweitzer [7,8] care, lucrînd cu soluții sau suspensii de compuși de cobalt în solvenți inerți, la presiuni>1000 atm și temperaturi de 150—300°C au obținut compuși polihidroxilici (în special etilenglicol) și formiații acestora. După 20 de ani, Pruett brevetează obținerea etilenglicolului din CO/H_2 cu catalizatori omogeni de rodiu [9], iar interesul pentru aceste sinteze crește semnificativ [10—37]. Sistemele catalitice omogene se referă la compuși ai metalelor prezentate în figura 4, cele mai active și interesante fiind formate din complecși ai cobaltului, ruteniului și/sau rodiului. Speciile catalitic active au fost complecși mononucleari, precum și clusteri cu nuclearitate joasă, medie sau ridicată. Cataliza prin complecși solubili nu a putut fi univoc stabilită în toate cazurile citate, fie din cauza unor

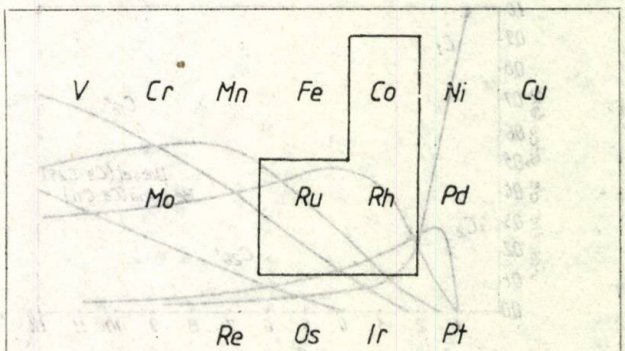


Fig. 4. Elemente raportate ca fiind catalizatori selectivi în sinteza omogenă de compuși oxigenați din gaz de sinteză. Complecșii cei mai activi conțin Co, Ru, Rh.

posibile contaminări ale reactorului [20], fie datorită unor depuneri metalice [15, 29]. În plus, unii compuşi presupus derivaţi din CO/H_2 pot proveni în unele cazuri din solvent [18]. O complicaţie suplimentară apare la utilizarea concomitentă a unor sisteme complexe diferite, fiecare specie individuală avînd o activitate catalitică diferită [27, 31—35]. Condiţiile de reacţie utilizate pentru a genera specii oxigenate din CO/H_2 sînt extrem de severe. În general, s-a observat o activitate catalitică redusă la temperaturi în jur de 200°C şi presiuni de $CO/H_2 \leqslant 200$ atm. Viteze de reacţie utile se obţin la temperaturi mai mari şi presiuni de peste 300 atm. Produsele primare de reacţie sînt metanolul, etilenglicolul şi, în medii anhidre, formiatul de metil, în cazul utilizării compuşilor de cobalt, rhodiu şi ruteniu. În anumite condiţii, în prezenţa ruteniului se pot obţine cantităţi apreciabile de etanol şi derivaţi ai acestuia (acetaldehidă, 2-etoxietanol ş. a.) [36]. O analiză documentată a mecanismului de reacţie şi a factorilor care determină selectivitatea procesului de hidrogenare a CO la compuşi oxigenaţi a fost recent publicată de Costa [37].

Cercetările făcute pe sisteme catalitice eterogene au urmărit obţinerea alcoolilor monohidroxilici cu catenă C_1—C_6 direct din CO/H_2. Un sistem catalitic interesant este cel prezentat de Courty [38], care a încercat să îmbine calităţile catalizatorilor ICI pentru sinteza metanolului la joasă presiune, cu proprietatea complecşilor de cobalt de a favoriza hidrocarbonilarea metanolului. Un catalizator cu compoziţia optimă Cu/Co/Al/Zn/Na a avut o activitate de 0,2 $g \cdot g^{-1}$ cat. h^{-1} şi a dat rezultatele prezentate în tabelul 4. Selectivitatea este determinată în mare măsură de procedeele de preparare şi activare, precum şi de compoziţia catalizatorilor.

Sinteza compuşilor oxigenaţi din gaz de sinteză este încă puternic handicapată de:

— distribuţia largă de compuşi oxigenaţi şi/sau de formarea concurentă a hidrocarburilor în cataliză eterogenă;

— necesitatea unor presiuni prohibitiv de mari, activitatea scăzută şi selectivitatea insuficientă în cataliza omogenă.

II. Procese bazate pe metanol

Întrucît metanolul tinde să devină o materie primă esenţială în chimia C_1, ca atare sau în amestec cu CO sau CO/H_2, este necesară o prezentare a producţiei şi pieţelor de metanol actuale şi a perspectivelor estimate. Cererea mondială de metanol a fost în anul 1981 de aproximativ 12 mil. t. În general, se acceptă că producţia de metanol va creşte în jurul anilor 2000 la circa 45—52 mil. t., din care circa 30% produse în S.U.A., 50% în Japonia, Europa de Est şi de Vest şi 20% în restul lumii. Pe lîngă debuşeele clasice, se preconizează o creştere a consumurilor de metanol pentru combustibili, aditivi de combustibili şi, eventual, pentru obţinere de benzină. Eterul metil-*terţ*-butilic devine un consumator major de metanol. Pe de altă parte, se estimează creşterea producţiei de proteine furajere din metanol. Dacă la aceste pieţe de consum se vor adăuga unele din

Tabelul 4

PARAMETRII DE OPERARE, PERFORMANŢELE ŞI COMPOZIŢIA PRODUSULUI PE UN CATALIZATOR Cu/Co/Al/Zn/Na

Condiţii de operare	
$T = 563$ K	
$P = 6$ MPa	
$H_2/CO = 2$	
GHSV = 4 000 h^{-1} (cond. normale)	
Performanţe medii	
Conversia CO (alcooli + hidrocarburi), %:	21—24
Productivitate în alcooli, $kg.kg^{-1}h^{-1}$:	0,13—0,15
C_2^+OH în alcoolii produşi, % gr:	55—60
Selectivitatea molară a CO transformat în alcooli:	65—70
Compoziţia alcoolilor, % gr:	
C_1OH	41
C_2OH	30
C_3OH	9
C_4OH	6
C_5OH	5
C_6OH	3
C_6^+OH	6

tehnologiile discutate în cadrul chimiei C_1, necesarul de metanol pentru produse chimice ar putea creşte şi mai mult. [1]. Aceste creşteri sînt, însă, strict dependente de necesarul de chimicale derivate.

1. *Obţinerea de olefine din metanol* a fost considerată economic avantajoasă, cu condiţia realizării unei selectivităţi de peste 60% carbon din metanol înglobat în etilenă în perioada imediat următoare declanşării crizei ţiţeiului. Perspectivele imediate din S.U.A. şi Europa de Vest nu mai sînt, însă, la fel de optimiste. Se impune o reducere semnificativă a costurilor de operare şi investiţii, precum şi a costului metanolului, pentru a se realiza un proces economic atractiv. Sînt menţionate eforturile de cercetare ale firmelor Mobil în colaborare cu African Explosives, respectiv BASF, care a construit la Ludwigshafen o instalaţie-pilot de 15 t/lună, utilizînd zeoliţi drept catalizatori cu selectivitate de formă. În măsura în care se asigură o utilizare integrală şi pentru olefinele C_3 şi C_4, eficienţa producerii de olefine din metanol poate fi considerată bună, aşa cum rezultă din tabelul 5. Fracţiunea C_4 poate fi materie primă pentru obţinerea de eter metil-*terţ*-butilic, metacrilat de metil şi izopren (izobutena), pentru anhidridă maleică şi comonomer pentru polietilena liniară de densitate joasă (1-butena) şi pentru obţinerea de metiletilcetonă (1- şi 2-butene) [39].

Tabelul 5

COMPARAŢIE ÎNTRE PIROLIZA HIDROCARBURILOR ŞI PROCESUL METANOL — OLEFINE

	Metanol	Lampant
Etilenă, % carbon	30—60	26—32
Etilenă + propilenă, % carbon	70—80	44—50
Temperatură de reacţie, °C	325—425	850—900
Consum specific abur, t/t	0—0,1	0,5—0,8

Sinteza olefinelor din metanol a fost studiată, în general, pe catalizatori de tip zeolitic, obținuți prin diverse procedee. S-a constatat că utilizarea unor structuri zeolitice cu pori mici, de exemplu ZSM 34, conduce la selectivități în etilenă de circa 50%, dar viața catalizatorilor este considerabil scurtată prin blocarea porilor cu depozite de carbon. Un catalizator cu pori mari, ZSM 5, are o viață lungă, dar selectivitatea la etilenă este foarte mică (6,4% gr, la 450°C). După tratarea catalizatorului cu trimetilfosfit și mărirea temperaturii la 600°C, selectivitatea crește la 16,2% gr., dar crește și probabilitatea formării de cocs [40—42]. Un catalizator modificat de Anthony și Singh [43] a mărit selectivitatea în olefine, dar și cantitățile de parafine, CO și CO_2 ca produse secundare. Catalizatorii tip ZSM 34 și ZSM 5 modificați de Inui ș.a. [39, 44] au condus la selectivități în olefine C_2—C_4 de peste 80%, viața catalizatorului crescînd de 2 ori.

2. *Obținerea de benzine din metanol.* Pentru a se evita distribuția de produse Schulz—Flory la obținerea combustibililor, s-a apelat la metanol, ca intermediar rezultat cu selectivitate aproape 100% din CO și H_2. Procedeul Mobil propune o deshidratare la echilibru a metanolului la dimetileter, într-un reactor cu α-Al_2O_3, și conversia acestui amestec la hidrocarburi și apă, în al doilea reactor, cu zeolit H—ZSM—5. Se obține un produs cu peste 75% benzină C_{5+}, limita superioară impusă de catalizator fiind $\sim C_{10}$ [45—50].

III. Procese de carbonilare

Carbonilarea unor substraturi organice (metanol, etanol formaldehidă, olefine, acetat de metil) poate conduce la produse chimice foarte utile. Reacția este posibilă atît în cataliză omogenă cît și eterogenă. Majoritatea studiilor făcute se referă la obținerea acidului acetic prin carbonilarea metanolului. În cataliză omogenă, există în prezent patru sisteme catalitice recunoscute a fi capabile să asigure carbonilarea eficientă a metanolului, respectiv cobalt [51], rutheniu [52], rodiu și iridiu [53, 54]. Carbonilarea formaldehidei la acid glicolic se poate realiza în acizi tari (H_2SO_4, BF_3-H_2O, HF), în prezența unor co-catalizatori [55, 56]. În cataliza eterogenă, eforturile de cercetare sînt orientate spre îmbunătățirea unor catalizatori zeolitici cu rodiu [57—63] sau a unor catalizatori de nichel pe suport, pentru carbonilarea metanolului sau etanolului [64—66]. Sinteza acidului acetic a fost realizată industrial cu catalizatori de cobalt, dar sistemul catalitic a fost înlocuit în mare majoritate cu rodiu. În tabelul 6 se prezintă o comparație sumară a celor două procese. În ciuda costului inițial mare al rodiului, activitatea sa este atît de mare, iar recuperarea atît de bine optimizată încît costul catalizatorului reprezintă o fracțiune foarte mică din costul de producție a acidului acetic.

Pentru moment, nu se prevede industrializarea proceselor cu catalizatori, deși există disponibilitățile tehnice [67, 68]. Detaliile de mecanism pentru carbonilările cu rodiu au fost descrise de Forster [69]. În principiu, catalizatorul este o specie de rodiu anionică $Rh(CO_2I_2^-$; reacția este co-catalizată de

Tabelul 6

COMPARAȚIE ÎNTRE PROCESELE DE CARBONILARE A METANOLULUI CU Co, RESPECTIV Rh

	Cobalt	Rhodiu
Concentrația metalului	10^{-1} M	10^{-3} M
Concentrația iodurilor	10^{-1} M	10^{-1} M
Temperatura de reacție, °C	250	180
Presiunea de reacție, atm	715	30—40
Selectivitatea față de CH_3OH, %	90	99
Produse secundare de hidrogenare	CH_4, CH_3CHO, C_2H_5OH	—
Alte produse secundare	$C_2H_5CO_2H$, acetați de alchil-2-etilbutanol	

ioduri; produsul inițial este iodura de acetil, care este apoi hidrolizată; catalizatorul nu este sensibil la hidrogen, ceea ce permite utilizarea CO cu urme de H_2.

Carbonilarea acetatului de metil permite obținerea anhidridei acetice într-un sistem catalitic asemănător celui descris pentru carbonilarea metanolului [70].

Într-un alt proces de carbonilare, firma Mitsubishi Gas Chemical Co obține acid tereftalic din toluen:

$$C_6H_5CH_3 + CO \rightarrow CH_3-C_6H_4-CHO$$

$$CH_3-C_6H_4-CHO + 2O_2 \rightarrow HOOC-C_6H_4-COOH + H_2O$$

Reacția de carbonilare este catalizată de complexul $HF \cdot BF_3$ și permite conversii ridicate cu selectivități de 97% în izomer para. Reacția de oxidare, în soluție apoasă de NaBr, este, de asemenea, foarte selectivă.

Falbe [71] a editat o monografie exhaustivă a proceselor de carbonilare.

IV. Procese de carbonilare oxidativă

Carbonilarea oxidativă a butanolului a fost propusă de Ube Industries și Union Carbide ca etapă intermediară de obținere a etilenglicolului. Reacția decurge în fază lichidă la 90°C și 100 atm, în prezență de paladiu:

$$2C_4H_9OH + 2CO + {}^1/_2O_2 \rightarrow C_4H_9OOC-COOC_4H_9 + H_2O$$

Se adaugă azotit de butil drept co-catalizator. Oxalatul de dibutil se separă și se hidrogenează la etilenglicol:

$$C_4H_9OOC-COOC_4H_9 + 4H_2 \rightarrow HOC_2H_4OH + 2C_4H_9OH$$

Principalele probleme constau în eliminarea rapidă a apei, pentru a se minimaliza formarea carbonatului de dibutil ca produs secundar și în recircularea butanolului și azotitului de butil. În mod asemănător se poate lucra și cu metanol [2].

O variantă în fază de vapori presupune obținerea oxalatului de dimetil prin reacția azotitului de metil cu CO pe catalizator de paladiu depus pe carbon, la circa 110°C, urmată de hidrogenare:

$$2CO + 2CH_3ONO \rightarrow CH_3OOC-COOCH_3 + 2NO$$

$$CH_3OOC-COOCH_3 + 4H_2 \rightarrow 2CH_3OH + HOCH_2CH_2OH$$

Oxidul de azot este transformat cu oxigen şi metanol în azotit de metil care se recirculă:

$$NO + {}^1/_4O_2 + CH_3OH \rightarrow CH_3ONO + {}^1/_2H_2O$$

V. Procese de carbonilare reductivă

Carbonilarea asistată de hidrogen a unor substraturi organice (olefine, metanol, formaldehidă, acetat de metil, acid acetic ş.a.) prezintă numeroase elemente comune, indiferent de natura substratului. Majoritatea proceselor studiate au loc în cataliză omogenă şi utilizează specii catalitice asemănătoare — complecşi de cobalt, rodiu sau alte metale tranziţionale. Principalele inconveniente rezidă în activitatea şi/sau selectivitatea catalizatorilor, în disponibilitatea metalelor active, în recuperarea lor şi regenerarea speciilor active, în problemele de coroziune inerente catalizei omogene. Studiile făcute pe anumite substraturi pot oferi informaţii utile şi pentru alte sinteze. În această idee a fost înglobată, în această familie de procese hidroformilarea olefinelor (sinteza „oxo"), alături de cea a formaldehidei, pentru obţinere de etilenglicol, a metanolului pentru etanol (omologizarea metanolului), a acetatului de metil la etiliden diacetat (pentru obţinere de acetat de vinil) şi a acidului acetic la acid propionic.

Botteghi ş.a. [72—74] trec în revistă preocupările recente în domeniul hidroformilării olefinelor. Se tratează pe larg eforturile de îmbunătăţire a selectivităţii şi activităţii catalizatorilor de cobalt prin utilizarea unor noi liganzi. Se menţionează utilizarea piridinei, a propanoatului de etilen-bis-3(2-piridil) sau a dibenzofosfolului, a căror prezenţă îmbunătăţeşte considerabil raportul *n*-/*i*-aldehide, sau măreşte viteza de reacţie. Pe de altă parte, se remarcă eforturile de a asigura recuperarea integrală a catalizatorilor cu rodiu, prin ancorarea lor pe suporturi organice sau anorganice. De o mare atenţie se bucură catalizatorii încorporaţi în zeoliţi. Complecşii carbonil-rodiu mono- şi polinucleari încorporaţi în zeoliţi de tip Na—Y s-au dovedit foarte activi şi selectivi. Mordenitul poate fi utilizat ca suport pentru complecşii de cobalt, iar oxidul de zinc pentru carbonili de rodiu sau cobalt imobilizaţi prin piroliză.

Hidroformilarea formaldehidei pentru obţinere de etilenglicol a fost studiată în prezenţa complecşilor de cobalt sau rodiu [75—78], dar în toate cazurile randamentele în aldehidă glicolică şi/sau etilenglicol au fost relativ scăzute, din cauza hidrogenării concurente a CH_2O la metanol şi a condensărilor la produse mai grele. Se constată o dezactivare rapidă a catalizatorului în timpul reacţiei, atribuită efectului inhibitor al glicolaldehidei. Chan ş.a. [80] raportează o îmbunătăţire considerabilă a conversiei formaldehidei (de la 50 la 95%) şi o creştere accentuată a activităţii şi selectivităţii în cazul utilizării unui sistem catalitic mai stabil, de exemplu $RhCl(CO)(PPh_3)_2$/trietilamină (sistem uzual şi la sintezele oxo).

Obţinerea acetatului de vinil prin hidroformilarea acetatului de metil a fost propusă de firma Halcon [81] şi are loc în două etape:

$$2CH_3COOCH_3 + 2CO + H_2 \rightarrow CH_3CH(OOCCH_3)_2 + CH_3COOH$$

$$CH_3CH(OOCCH_3)_2 \rightarrow CH_2 = CHOOCCH_3 + CH_3COOH$$

Etilidendiacetatul se obţine, se pare, în prezenţa unor complecşi de rodiu sau paladiu şi se descompune prin piroliză la acetat de vinil.

Carbonilarea reductivă a metanolului la acetaldehidă sau etanol a fost recent trecută în revistă de Frakley [82]. Cel mai promiţător sistem catalitic conţine complecşi ai cobaltului şi iod. Adăugarea unor co-catalizatori (ruteniu sau fier) măreşte mult conversia la etanol. Procesul este grevat de selectivităţile scăzute, ceea ce determină obţinerea unui spectru larg de produse care nu permite să se întrevadă o utilizare ca surse de chimicale, ci, eventual, ca aditiv pentru combustibili.

VI. Concluzii

S-a considerat oportună această trecere în revistă a realizărilor şi perspectivelor unui domeniu care prin problematica sa circumscrie o arie de interese economice acute şi pentru care se fac eforturi financiare şi ştiinţifice în multe ţări ale lumii.

Bibliografie

1. KING, D. L., USHIBA, K. K. şi WHYTE, T. E. Jr. Hydroc. Process. 62, nr. 10, 1982, p. 131.
2. AQUILO, A., ALDER, J. S., FREEMAN, D. N. şi VOORHOEVE, R. J. H. Hydroc. Process. 63, nr. 3, 1983, p. 57.
3. TILLMETZ, K. D. Dissertation Inst. für Techn. Chemie der TU, Berlin, 1976.
4. DRY, M. E. Hydroc. Process., 63, nr. 8 1982, p. 121.
5. STOWE, R. A. şi MURCHISON, C. B. Hydroc. Process., 62, nr. 1. 1982, p. 147.
6. HAGGIN, J. Chem. Eng. News, 5, mart., 1984, p. 24.
7. GRESHAM, W. F. şi SCHWEITZER, C. E. Brevet S.U.A., 2, 534018, 1950.
8. GRESHAM, W. F., Brevet S.U.A., 2, 636046, 1953.
9. PRUETT, R. L. şi WALKER, W. E. Brevet S.U.A., 3833634, 1974,
10. RATHKE, J. W. şi FEDER, H. M., J. Am. Chem. Soc. 100, 1978, p. 3 623.
11. FEDER, H. M. şi RATHKE, J. W. Ann. N. Y. Acad. Sci. 323, 1980. p. 45.
12. DELUZARCHE, A., FONESCA, R., JENNER, G. şi KIENNEMANN. A. Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. 32, 1979, p. 313.
13. WILLIAMSON, R. C. şi KOBYLINSKI, T. P. Brevet S.U.A., 4170605, 1979.
14. WILLIAMSON, R. C., KOBYLINSKI, T. P. Brevet S.U.A., 4170606, 1979.
15. BRADLEY, J. S. J. Am. Chem. Soc., 101, 1979, p. 7419.
16. DARODA, R. J., BLACKBOROW, J. R. şi WILKINSON, G. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, p. 1098.
17. DARODA, R. J., BLACKBOROW, J. R. şi WILKINSON, G. J. Chem, Soc., Chem. Commun., 1980, p. 1101.
18. PAXON, T. E., REILLY, C. A. şi HOLECK, D. R. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981. p. 618.
19. KEIM, W. şi BERGER, M., SCHLUPP, J. J. Catal., 61, 1980, p. 359.
20. FAHEY, D. R. J. Am. Chem. Soc., 103, 1982, p. 136.
21. KING, R. B., KING, A. D. Jr. şi TANAKA, K. J. Mol. Catal., 10. 1981, p. 75.
22. KNIFTON, J. F. Brevet R.F.G., 3034019., 1981, cf. C.A., 95, 1981. 970906b.
23. KNIFTON, J. F. Brevet S.U.A., 4268689., 1981.
24. KNIFTON, J. F. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, p 188.
25. KNIFTON, J. F. Brevet S.U.A., 4270015., 1981.
26. DOMBECK, B. D. J. Am. Chem. Soc., 102, 1980, p. 6855.
27. DOMBECK, B. D. J. Am. Chem. Soc., 103, 1981, p. 6508.
28. WARREN, B. K. Brevet S.U.A., 4301253., 1981.
29. DOYLE, M. J., KOUWENHOVEN, A. P., SCHAP, C. A. Van OORT, B. J. Organomet. Chem., 174, C55, 1979
30. KNIFTON, M. J. Brevet S.U.A. 4256828, 1981.
31. KNIFTON, M. J. J. Am. Chem. Soc., 103, 1981, p. 3959,
32. KNIFTON, M. J. J. Catal, 76, 1982, p. 101.
33. KNIFTON, M. J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1983, p. 729.
34. VIDAL, J. L. WALKER, W. E. PRUETT, R. L. SCHOENING, R. G. şi FIATO, R. A. Fundam. Res. Homogen. Catal, 3, 1979, p. 499.
35. VIDAL, J. L. şi WALKER, W. E. Inorg. Chem. 19, 1980, p. 896.
36. KNIFTON, J. F. şi GRISEBY, JR. R. A. Hydroc. Process, 64 nr. 1 ian. 1984, p. 11.

37. COSTA, L. C. Catal Rev. Sci. Eng. 25, 1983, p. 325.
38. COURTY, P., DURAND, D., FREUND, E. şi SUGIER, A. J. Mol. Catal. 17, 1982, p. 241.,
39. INUI, T. şi TAKEGAMI, Y. Hydroc. Process. 62, nr. 2, 1982, p. 117.
40. RUBIN, M. K., ROSINSKI, E. J. şi PLANK, C. J. Brevet S.U.A. 4087186, 1978.
41. KOKOTAIO, G. T. LEWTON, S. L. OLSON, D. H. şi MEIER, W. M. Nature 272, 1978, p. 437, KAEDING, W. W. şi BUTTIE, S. A., J. Catal. 61, 1981, p. 155.
43. ANTHONY, R. G. şi SINGH, B. B. Hydroc. Process. 61, nr. 3, 1981. p. 85.
44. INUI, T. TAKEUCHI, G. şi TAKEGAMI, Y. Appl. Catal. 4, 1982, p. 211.
45. CHANG, C. D. şi SILUESTRI, A. J. J. Catal. 47, 1977, p. 249.
46. CHANG, C. D. LANG, W. H. şi SMITH, R. L. J. Catal. 56, 1979, p. 169.
47. ANDERSON, J. R., FOGER, K. şi MOLE, T., RAJADYAKSHA, R. A. şi SANDERES, J. V. J. Catal 58, 1979, p. 114.
48. RAJADYAKSHA, R. A. şi ANDERSON, J. R. J. Catal. 63, 1980, p. 510.
49. DEROUANE, E. G., NAGY, J. B., DEJAIFVE, P. şi von HOFF, J.H.C., SEPEKMAN, B. P. VEDERINE, J. C. şi NACCACHE, C. J. J. Catal. 53, 1978, p. 60.
50. DEJAIFVE, P. VEDRINE, J. C. BOLIS, J. C. şi DEROUANE, E. G. J. Catal. 63, 1980, p. 331.
51. HOHENSCHUTZ, H. şi von KUTEPOW, W. Hydroc. Process. 47, 1966, p. 141.
52. BRACA, G., PALADINI, L., SBRANA, G., VALENTINI, G., GREGORIO, G. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 1981, p. 115.
53. PAULIK, F. E. şi ROTH, J. F. J. Chem Soc. Chem. Commun. 1968, p. 1578.
54. FORSTER, D. şi SINGLENTON, T. C. J. Mol. Catal, 17, 1982, p. 299.
55. SOUMA, Y. J, Synthetic Org. Chem. 41, 1983, p. 562.
56. SOUMA, Y. şi SANO, H. J. Chem. Soc. Jpn. 1982, p. 263.
57. SCURRELL, M. S. Chim. Ind. (Milan), 61, 1979, p. 652.
58. SCURRELL, M. S. şi HOWE, R. F. J. Mol. Catal. 7, 1980, p. 535.
59. YASHIMA, T. ORICASA, Y. TACRHASHI, N. şi HARA, N. J. Catal. 59, 1979, p. 53.
60. HOJORKYAER, J. şi JENESEN, W. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15, 1976, p. 46.
61. SCURRELL, M. S. şi HAUBERG, T. Appl. Catal. 2, 1982 p. 225.
62. ANDERSON, S. L. T. şi SCURRELL, M. S. J. Molec. Catal, 18, 1983, p. 375.
63. ANDERSON, S. L. T. şi SCURRELL, M. S. Zeolites, 3, 1983, p. 261.
64. INUI, T. MATSUDA, H. şi TAKGEAMI, Y. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, p. 901.
65. NAGLIERI, A. N. şi RIZKALLA, N. Brevet S.U.A. 4134912, 1979.
66. GAUTHIER-LAFAY. J. şi PERRON, R. Brevet Europa. 18972, 1980.
67. SCHULTZ, R. G. Brevet S.U.A. 3689533. 1972.
68. ROBINSON, J. K., HERSHMAN, A., CARADOC, J. H. şi ROTH, J. F. J. Catal. 27, 1972, p. 389.
69. FORSTER, D. Adv. Organomet. Chem. 17, 1979, p. 256.
70. LAYMAN, P. J. Chem. Ing. News. 29, noiemb. 1982, p. 9.
71. FALBE, H. J. (ed) „New Syntheses with Carbon Monoxide, Springer Verlag, Berlin, 1980.
72. BOTTEGHI, C., GLADIALI, S. BELLAGAMBA, V. şi ERCOLI, R. Chim. Ind. (Milan) 62, 1980, p. 604.
73. BOTTEGHI, C., GALADIALI, S., BELLAGAMBA, V. Chim. Ind. (Milan) 62, 1980, p. 756.
74. BOTTEGHI, C., GALADIALI, S., şi BELLAGAMBA, V. Chim. Ind. (Milan) 63, 1981, p. 29.
75. ROTH, J. ORGHIN, M. J. J. Organomet. Chem. 172, 1979, p. 727.
76. YUKAWA, T. şi WAKAMATUSU, H. Brevet S.U.A. 3920753, 1975.
77. ONODA, T. Brevet Japonia. 51—128905, 1976.
78. SPENCER, A. J. Organomet. Chem. 194, 1980, p. 113.
79. GOETZ, R. W. Brevet S.U.A. 4200765. 1980.
80. CHAN, A. S. C., CARROLL, W. E. şi WILLIS, D. S. J. Mol. Chem. 19, 1983, p. 377.
81. EHRLER, J. L. şi JURAN, B. Hydroc. Process. 62, nr. 2, 1982, p. 109.
82. FRAKLEY, M. E. şi HEAD, R. A. Appl. Catal. 5, 1983, p. 3.

Intrat în redacţie 4. IX. 1984

recenzii

* * * Surfactants în solutions. Vol. 3 **„Agenţi de suprafaţă în soluţii"**, Vol. al III-lea. Editori: K. L. MITTAL şi B. LINDMAN, Plenum Publ. Corp., New York, 1984, 652 pag.

Volumul al III-lea al lucrării cuprinde 3 părţi numerotate în continuarea celor din volumul al II-lea.

Partea a VII-a tratează, în 5 lucrări, probleme ale miceliilor. opuse. Între acestea, amintim consecinţele cinetice ale modelului asocierii în micelii opuse, procese dinamice posibile în micelii opuse, structuri opuse în sistemul P-nonil-fenolpolietilenglicol/apă, studii de reactivitate în micelii opuse de AOT, prepararea particulelor de bromură de fier coloidal de mărime şi distribuţie a particulelor determinată în sistem micelar opus.

Partea a VIII-a, intitulată „Microemulsii şi reacţii în microemulsii", tratează în 24 de lucrări probleme generale privind microemulsiile, fenomenul microemulsiei de apă în ulei, înţelegerea acestuia şi prevederea apariţiei lui din concepte teoretice de bază, comportarea de faze a microemulsiilor, influenţa structurii chimice a coagenţilor de suprafaţă asupra microemulsiilor, studii de fluorescenţă a microemulsiilor de ulei în apă, caracterizarea structurii microemulsiilor, investigarea microemulsiilor de apă în ulei, prin diferite tehnici, potenţialul zeta şi densitatea de încărcare a picăturilor din microemulsii, proprietăţile dielectrice la temperaturi joase a microemulsiilor de apă în ulei, coeficienţii de difuziune proprii şi mutuali ai microemulsiilor, aspectele structurale şi dinamice ale microemulsiilor, structura microemulsiilor neionice prin difracţia neutronilor la unghiuri mici, fluctuaţia şi stabilitatea microemulsiilor, influenţa salinităţii asupra compoziţiei pseudofazelor de microemulsii, studiul fazelor şi măsurători de conductivitate în sisteme în formare de microemulsii conţinînd agenţi de suprafaţă neionici, existenţa soluţiilor instabile transparente în sisteme de agenţi activi din trei şi patru componente, teoria continuităţii fazelor şi dimensiunea picăturilor în microemulsii, efectul structurii moleculare a componenţilor asupra interacţiunilor micelare în microemulsii, însemnătatea lungimii catenei alcoolului şi naturii hidrocarburii pentru proprietăţile sistemelor de microemulsii ionice, transportul substanţelor solubilizate de picăturile microemulsiilor, aplicarea modelului de schimb ionic la microemulsii ulei în apă.

În ultima parte a volumului al 3-lea, partea a IX-a, sînt incluse diferite lucrări tratînd aspecte generale ale agenţilor de suprafaţă. Astfel, notăm lucrări referitoare la metodele de determinare a balanţei hidrofil-lipofil (HLB), polimerizarea ansamblurilor organizate de agenţi de suprafaţă, difuziunea luminii de către suprafeţe lichide, evaluarea densităţii de încărcare în membrane model, fenomene dinamice rapide în spaţiile fosfolipidelor în timpul fazei de tranziţie, determinarea tensiunii interfaciale foarte scăzute lichid/lichid din aspectul menisculu asimetric, mecanismul folosirii agenţilor de suprafaţă anionici oxietilaţi asupra creşterii toleranţei de electrolit a petrolului sulfonat, folosirea spectrului de rezonanţă paramagnetică electronică pentru obţinerea de informaţii privind interacţiunea între anestezicul local tetracaină şi membrane lipide. Lucrarea conţine la început cuprinsul tuturor celor 3 volume, iar în încheiere prezintă lista autorilor referatelor volumului al 3-lea, datele biografice ale acestora, precum şi un index general pe subiecte pentru toate cele 3 volume. Subiectele tratate în această lucrare pot fi utile îndeosebi specialiştilor şi cercetătorilor din diferite sectoare de activitate ce implică studiul, analiza şi folosirea agenţilor de suprafaţă.

ALEXANDRINA WEIDENBÄCHER
SEVER ŞERBAN

Oxietilarea unor amine alifatice primare şi secundare

C.Z.:661.717.3

Lucrarea prezintă un studiu cinetic şi termodinamic al reacţiilor de oxietilare a unor amine cu etilenoxid. Reacţiile studiate includ oxietilarea metilaminei la mono- şi dietanolmetilamină, precum şi reacţiile dietilaminei şi diizopropilaminei cu oxid de etilenă pentru obţinerea derivaţilor monooxietilaţi corespunzători. Toate reacţiile studiate sînt de mare interes, compuşii obţinuţi fiind intermediari necesari industriei de sinteză organică. În lucrare se stabilesc condiţiile optime pentru sinteza compuşilor studiaţi, precum şi variantele tehnologice cele mai bune. Studiile efectuate au permis elaborarea unor tehnologii pentru aplicarea reacţiilor de oxietilare pe o instalaţie experimental-productivă.

The paper presents a kinetic and thermodynamic study of the alkilation reaction of some amines with ethyleneoxide. The reactions studied included the oxiethylation of methylamine to mono- and diethanolmethylamine as well as the reaction of diethylamine and diisopropylamine with ethylene oxide for obtaining the corresponding monooxiethylated derivatives. All the reactions studied are of great interest, since the compounds obtained are intermediates required by the industry of organic synthesis. The optimum conditions for the synthesis of the investigated compounds and the best technological alternatives are established. The research work carried out lead to the development of new technologies which made possible the application of the oxiethylation reactions in an experimental production plant.

В работе приводится кинетическое и термодинамическое изучение реакций алкилирования некоторых аминов этиленоксимов. Изученные реакции включают оксиэтилирование метиламина на моно- и диэтаноламин, а также реакции диэтиламина и диизопропиламина с окисью этилена для получения соответствующих моноэтилированных производных. Все изученные реакции представляют большой интерес. Полученные соединения являются необходимыми для промышленности органического синтеза промежуточными продуктами. В работе установлены оптимальные условия синтеза изученных соединений, как и наилучшие технологические варианты. Проведенное изучение позволило применение реакций оксиэтилирования на экспериментально-производственной установке.

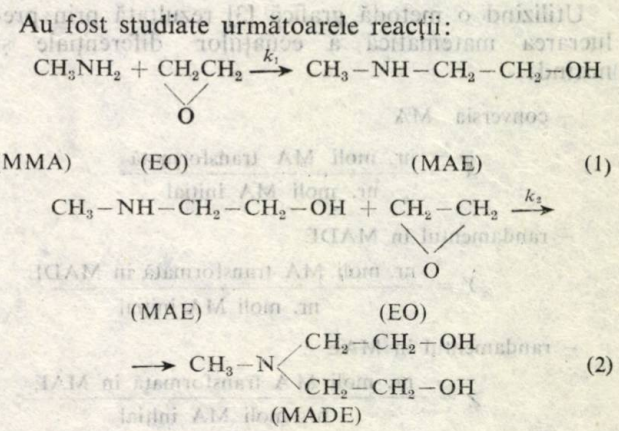
Alchilaminoalcoolii sînt substanţe tot mai mult folosite ca intermediari în sinteza organică, industrială. Principalul procedeu de obţinere a alchilaminoalcoolilor se realizează prin oxietilarea aminelor.

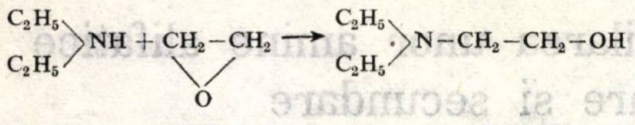
Reacţiile de oxietilare pot fi conduse în mediu lichid, în soluţii apoase, ceea ce îngreunează faza de separare, mai ales atunci cînd alchilaminoalcoolii formează azeotropi cu apa. Utilizînd metanol, etanol, izopropanol, ca mediu de reacţie, lucrările la faza de separare se simplifică. Prezenţa alcoolilor favorizează, însă, desfăşurarea unor reacţii secundare nedorite. Legate de aceste aspecte, de urmărirea reacţiilor de sinteză, în lucrare se prezintă unele date termodinamice şi cinetice pentru reacţiile de oxietilare a dietilaminei (DEA), a diizopropilaminei (DIA) şi a monometilaminei (MMA) în diferiţi solvenţi. Verificînd rezultatele experimentale cu ipotezele luate în considerare, s-au putut alege condiţiile optime de sinteză. Experimentările s-au efectuat în instalaţi de laborator şi într-o instalaţie experimental-productivă, rezultatele obţinute fiind folosite la proiectarea unei instalaţii de capacitate industrială pentru sinteza alchilaminoalcoolilor.

Ing. ALEXANDRINA WEIDENBÄCHER, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Ing. SEVER ŞERBAN, Institutul Central de Chimie—Bucureşti

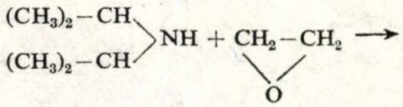
Consideraţii termodinamice

Au fost studiate următoarele reacţii:

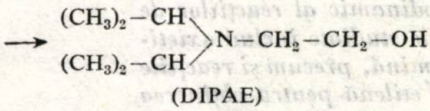




(DEA) (EO) (DEAE) (3)



(DIPA) (EO)



(DIPAE)

Pentru estimarea entalpiei de formare standard şi a energiei libere de formare, s-a aplicat metoda contribuţiilor de grup [1, 2].

Datele din tabelele 1 şi 2 au fost utilizate pentru determinarea entalpiilor de reacţie, a energiilor libere de reacţie şi a constantelor termodinamice de echilibru pentru reacţiile (1) — (4). Analizînd rezultatele din tabelul 2 se constată că valorile foarte mari ale constantelor termodinamice de echilibru indică o deplasare practic totală a echilibrului spre formarea alchilaminoalcoolilor. Aceasta corespunde unui sistem de reacţii practic ireversibile.

Toate reacţiile sînt exoterme; pentru conducerea lor în condiţii izoterme este necesară transferarea unei cantităţi importante de căldură.

Consideraţii cinetice

Oxietilarea monometilaminei

Reacţiile principale (1) şi (2) ce au loc în cazul etoxilării monometilaminei sînt reacţii simultane şi consecutive de ordinul II. Ecuaţiile diferenţiale privind variaţiile concentraţiilor c_{EO}, c_{MA}, c_{MAE}, c_{MADE} în funcţie de timp pot fi scrise astfel:

$$-\frac{dc_{EO}}{dt} = k_1 c_{EO} \cdot c_{MA} + k_2 c_{EO} \cdot c_{MAE} \quad (5)$$

$$-\frac{dc_{MA}}{dt} = k_1 c_{EO} \cdot c_{MA} \quad (6)$$

$$-\frac{dc_{MAE}}{dt} = k_2 c_{EO} \cdot c_{MAE} - k_1 c_{EO} \cdot c_{MA} \quad (7)$$

$$-\frac{dc_{MADE}}{dt} = -k_{2EO} \cdot c_{MAE} \quad (8)$$

Utilizînd o metodă grafică [3] rezultată prin prelucrarea matematică a ecuaţiilor diferenţiale şi notînd:

— conversia MA

$$X = \frac{\text{nr. moli MA transformată}}{\text{nr. moli MA iniţial}}$$

— randamentul în MADE

$$Y = \frac{\text{nr. moli MA transformată în MADE}}{\text{nr. moli MA iniţial}}$$

— randamentul în MAE

$$Z = \frac{\text{nr. moli MA transformată în MAE}}{\text{nr. moli MA iniţial}}$$

Tabelul 1

MĂRIMILE TERMODINAMICE ÎN STARE LICHIDĂ PENTRU SUBSTANŢELE PARTICIPANTE LA REACŢIE

Nr. crt.	Substanţa	H^0_{298}, kcal/mol	F^0_{298}, kcal/mol
1	Oxid de etilenă	−18,63	−3,85
2	Metilamină	−9,10	+6,60
3	Dietilamină	−30,10	+18,00
4	Diizopropilamină	−37,80	+20,89
5	Metilaminoetanol	−57,54	−15,64
6	Metilaminodietanol	−104,77	−40,79
7	Dietilaminoetanol	−79,21	−7,39
8	Diizopropilaminoetanol	−97,30	−4,26

Tabelul 2

MĂRIMILE TERMODINAMICE ALE REACŢIILOR (1)—(4)

Nr. crt.	Mărimea	Reacţia 1	2	3	4
1	H^0_{298}, kcal/mol	−29,81	−28,60	−30,47	−40,30
2	F^0_{298}, kcalmol	−15,30	−18,21	−21,54	−21,59
3	log. K	11,30	13,21	15,80	15,83

cu $\alpha = k_2/k_1$ se obţin, prin eliminarea timpului, randamentul în MADE:

$$Y = 1 - \frac{\alpha}{\alpha - 1}(1 - X) + \frac{1}{\alpha - 1}(1 - X)^{\alpha}, \quad (9)$$

precum şi conversia corespunzătoare randamentului maxim în MAE (produs intermediar):

$$X^* = (1 - \alpha)^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (10)$$

randamentul maxim în produsul final (MADE):

$$Y^* = 1 - (\alpha + 1)^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \quad (11)$$

randamentul maxim în produsul intermediar (MHE):

$$X^* - Y^* = \alpha^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \quad (12)$$

raportul concentraţiilor iniţiale c_{0EO}/c_{0MA} minim necesar pentru obţinerea randamentului maxim în produs intermediar (MAE):

$$\left(\frac{c_{0EO}}{c_{0MA}}\right)_{min} = 2 - (2\alpha + 1)^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \quad (13)$$

Transpuse în forma grafică pentru cazul general, se obţin figurile 1, 2 şi 3.

Rezultatele experimentale obţinute lucrînd în sistem discontinuu, în fază lichidă, într-un reactor cu agitare, în condiţii izoterme, la 40°C, la diferite

rapoarte molare EO/MA sînt redate în tabelul 3. Analizele cantitative s-au efectuat prin cromatografie în fază de vapori.

Înscriind valorile experimentale în diagrama $X - Y$ (fig. 1) acestea se plasează exact în domeniul raportului constantelor de viteză ale celor două reacţii (1), (2) $\alpha = k_2/k_1 = 2$.

Verificarea metodei grafice s-a făcut prin aplicarea calculului matriceal [4] pentru ecuaţiile diferenţiale (5) — (8). Pentru aceasta se formează matricea sistemului:

$$\begin{matrix} C_{EO}\ C_{MH} & C_{EO}\ C_{MHE} & \frac{d(\ )}{dt} \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} -k_1 & -k_2 \\ -k_1 & 0 \\ k_1 & -k_2 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{EO} \\ c_{MA} \\ c_{MAE} \\ c_{MADE} \end{bmatrix} \qquad (14)$$

care se poate reduce la forma:

$$\begin{matrix} c_{EO}\ c_{MA} & c_{EO}\ c_{MAE} & \frac{d(\ )}{dt} \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} -k_1 & 0 \\ 0 & -k_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{MA} \\ c_{MA} + c_{MAE} \end{bmatrix} \qquad (15)$$

şi ecuaţiile diferenţiale vor fi:

$$\frac{dc_{MA}}{dt} = k_1 c_{EO}\ c_{MA} \qquad (16)$$

$$\frac{d(c_{MA} + c_{MAE})}{dt} = k_2 c_{EO} c_{MAE}$$

din care, prin împărţire, se obţine ecuaţia liniară de ordinul I:

$$\frac{dc_{MAE}}{dc_{MA}} = \frac{k_2}{k_1} - \frac{c_{MAE}}{c_{MA}} - 1 \qquad (17)$$

care rezolvată are forma:

$$\alpha = \frac{c_{MA}}{c_{MAE}} - \frac{c_{OMA}}{c_{MAE}} \left[\frac{c_{MA}}{c_{OMA}}\right]^{\alpha} + 1 \qquad \alpha = \frac{k_2}{k_1} \qquad (18)$$

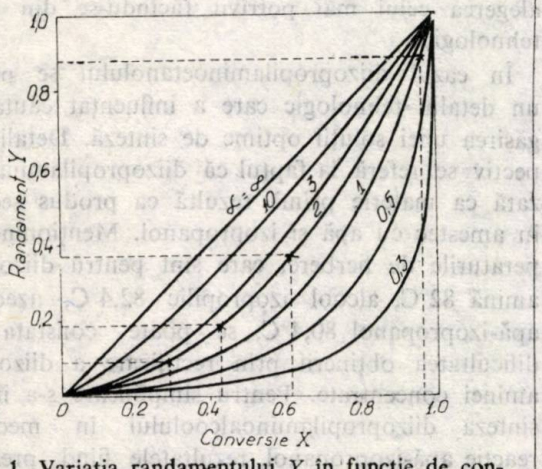


Fig. 1. Variaţia randamentului Y în funcţie de conversia X şi raportul constantelor de viteză.

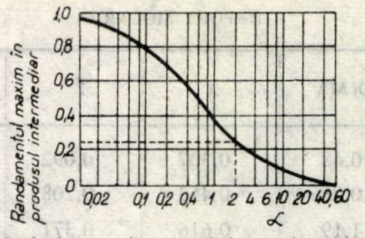


Fig. 2. Variaţia randamentului maxim în produsul intermediar în funcţie de raportul constantelor de viteză.

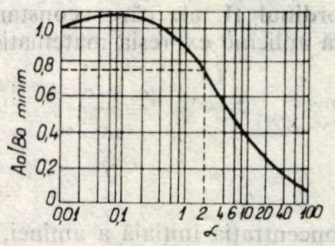


Fig. 3. Raportul minim de reactanţi necesar pentru obţinerea randamentului maxim în produsul intermediar, în funcţie de raportul (α) al constantelor de viteză.

Introducînd în formulă valorile experimentale, rezultă pentru $\alpha = 2{,}011$, în concordanţă cu valoarea obţinută pe cale grafică.

Cunoscînd raportul constantelor vitezelor de reacţie, se pot calcula cu formulele respective sau grafic:

— randamentul maxim în metilaminoetanol = 0,25; formula (12) sau figura 2;

— raportul minim EO/MA necesar pentru un randament maxim în metilaminoetanol = 0,75, formula (13) sau figura 3.

Verificarea rezultatelor obţinute în laborator s-a efectuat într-o instalaţie experimental-productivă. Valorile determinărilor făcute se prezintă în figura 4, din care se pot desprinde următoarele concluzii practice:

— randamentul în metilaminoetanol (produs intermediar) raportat la metilamină (fig. 4, *b)* nu depăşeşte valoarea de 24—26%, valoare ce se menţine constantă începînd cu raportul molar al reactanţilor rezultat ca minim în urma calculelor matematice;

— dacă se urmăreşte transformarea totală a oxidului de etilenă, produs greu recuperabil, este indicat a se lucra la rapoarte molare amină/oxid de etilenă supraunitare, metilamina în exces putînd fi recirculată în sistem — rezultatele prezentate permit alegerea raportului molar al reactanţilor necesar obţinerii raportului dorit între metilaminoetanol şi metilaminodietanol, la o transformare totală a oxidului de etilenă (curbele *c* şi *d)* sau a metilaminei (curbele *a* şi *b)*.

Oxietilarea dietilaminei şi diizopropilaminei

Obţinerea dietilaminoetanolului şi a diizopropilaminoetanolului prin etoxilarea aminelor secundare respective are loc conform reacţiilor (3) şi (4),

Tabelul 3

RAPORT MOLAR

Nr. crt.	EO/ MA	X	Y	Z
1	0,48	0,307	0,092	0,215
2	0,88	0,453	0,208	0,245
3	1,19	0,616	0,371	0,245
4	4,00	0,968	0,900	0,068

reacţii de ordinul II, ale căror constante de viteză se calculează aplicînd expresia matematică:

$$k = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c}{c_0 c} \qquad (19)$$

unde:

c_0 este concentraţia iniţială a aminei, mol/l;

c — concentraţia aminei la timpul t, mol/l;

t — timpul, min.

Cunoscînd constantele de viteză pentru două temperaturi şi aplicînd relaţia:

$$E = 2{,}303 \cdot 1{,}9875 \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} \qquad (20)$$

se calculează energiile aparente de activare.

Rezultate experimentale

S-a lucrat în sistem discontinuu, într-un reactor cu agitare cu capacitate de 1 litru, termostatat la diferite temperaturi, utilizînd ca mediu de reacţie apă, alcooli sau un amestec al acestora.

Analiza reactanţilor şi a amestecului de reacţie s-a efectuat cromatografic.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 5 şi 6 şi în tabelele 4 şi 5.

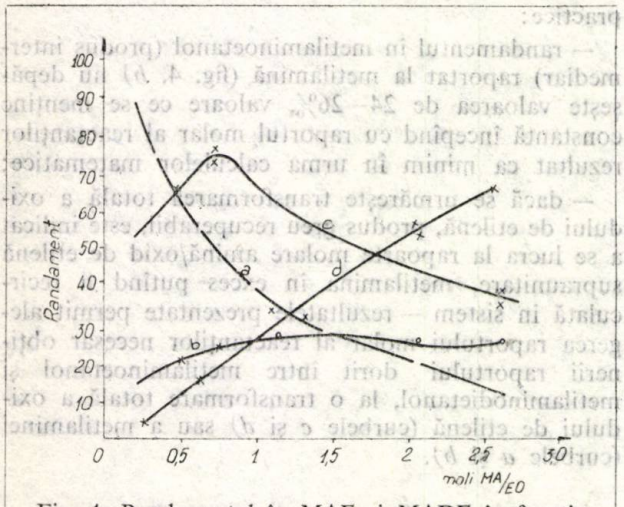


Fig. 4. Randamentul în MAE şi MADE în funcţie de raportul molar al reactanţilor:
a — randamentul în MADE raportat la MA; *b* — randamentul în MAE raportat la MA; *c* — randamentul în MADE raportat la EO; *d* — randamentul în MAE raportat la EO.

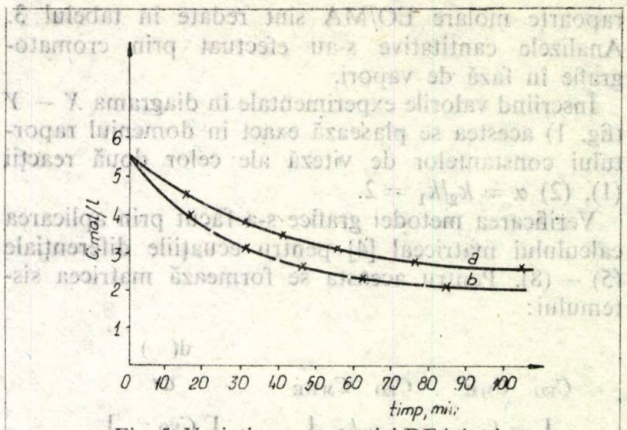


Fig. 5. Variaţia concentraţiei DEA în timp:
a — 10°C apă; *b* — 25°C apă.

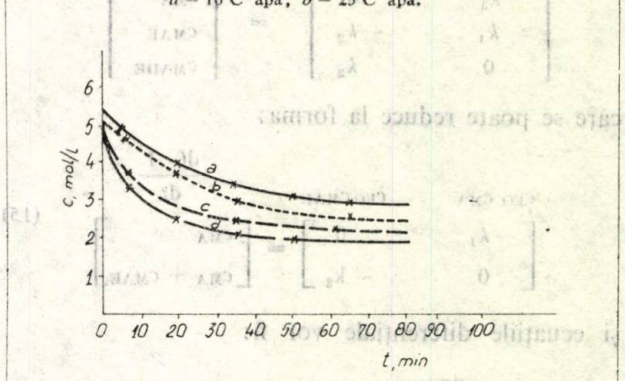


Fig. 6. Variaţia concentraţiei DEA în timp:
a — 40°C metanol; *b* — 60°C metanol; *c* — 40°C etanol; *d* — 60°C etanol.

Forma grafică a curbelor de variaţie a concentraţiei DEA, în timp, în apă, metanol şi etanol este asemănătoare, Din date experimentale anterioare rezultă că dietilamina şi diizopropilamina reacţionează cu oxidul de etilenă după ecuaţiile (3) şi (4), produşii secundari formîndu-se în cantităţi neglijabile. Pentru studiile cinetice s-a urmărit variaţia concentraţiei aminei în timp, astfel încît rezultatele au permis să fie prelucrate. Din calculul constantei vitezei de reacţie pentru sinteza dietilaminoetanolului rezultă că toţi solvenţii utilizaţi sînt corespunzători, alegerea celui mai potrivit făcîndu-se din motive tehnologice.

În cazul diizopropilaminoetanolului se prezintă un detaliu tehnologic care a influenţat căutarea şi găsirea unei soluţii optime de sinteză. Detaliul respectiv se referă la faptul că diizopropilamina utilizată ca materie primă rezultă ca produs secundar în amestec cu apă şi izopropanol. Menţionînd temperaturile de fierbere, care sînt pentru diizopropilamină 82°C, alcool izopropilic 82,4°C, azeotropul apă-izopropanol 80,4°C, se poate constata uşor dificultatea obţinerii prin rectificare a diizopropilaminei concentrate. Pentru simplificare s-a încercat sinteza diizopropilaminoalcoolului în mediu de reacţie apă-izopropanol, rezultatele fiind prezentate în tabelul 5 şi care demonstrează posibilitatea conducerii reacţiei în aceste condiţii.

Tabelul 4

CONSTANTELE DE VITEZĂ LA DIFERITE TEMPERATURI PENTRU SINTEZA DEAE

Nr. crt.	Mediul de reacţie	Temperatura °C	Constanta de viteză, k, mol/l·min	Energia de activare, E, cal/mol
1	Apă	10	$2{,}28 \cdot 10^{-3}$	—
		25	$3{,}42 \cdot 10^{-3}$	
2	Metanol	40	$2{,}25 \cdot 10^{-2}$	4100
		60	$3{,}72 \cdot 10^{-3}$	
3	Etanol	40	$4{,}80 \cdot 10^{-10}$	—
		60	$7{,}20 \cdot 10^{-3}$	

Tabelul 5

CONSTANTELE DE VITEZĂ LA DIFERITE TEMPERATURI PENTRU SINTEZA DIPAE

Nr. crt.	Mediul de reacţie	Temperatura, °C	Constanta de vitează, mol/l·min	Energia de activare, cal/mol
1	Amestec 25 % apă 75% izopropanol	40	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	6,000
		60	$2{,}41 \cdot 10^{-3}$	

Concluzii

În urma datelor obţinute experimental s-au stabilit următoarele:

— pentru etoxilarea monometilaminei reacţia determinantă este cea de formare a metilaminoetanolului, iar din sinteză în condiţiile descrise se obţine întotdeauna atît metilaminoetanol, cît şi metilaminodietanol;

— randamentul maxim în metilaminoetanol raportat la amină nu depăşeşte valoarea de 25%, chiar dacă se lucrează la rapoarte molare EO/MA foarte diferite faţă de cele stabilite optim;

— pentru etoxilarea dietilaminei s-a constatat că viteza de reacţie este în descreştere în funcţie de mediul de reacţie folosit: apă, etanol, metanol;

— studiile termodinamice şi cinetice pentru reacţia de etoxilare a diizopropilaminei au contribuit la elaborarea unei tehnologii de obţinere a diizopropilaminoetanolului [5] de concentraţie ridicată, utilizat în industria farmaceutică;

— datele cinetice, corelate cu alte date de ordin tehnologic şi tehnic, au permis proiectarea utilajelor şi optimizarea parametrilor în vederea asigurării unor efecte economice optime.

Bibliografie

1. JANZ, J. G. „Proprietăţile termodinamice ale compuşilor organici", New York, 1967.
2. REID, R. şi SHERWOOB, T. „The Properties of Gases and Liquids," McGraw Hill Co., New York 1966.
3. KERBER, R. şi GESTRICH, O., Chem. Ing. Techn. **38**, 1966, p. 536.
4. AMES, W. F. I.E.C. Fundamentals, **1**, nr. 3, 1962, p. 214.
5. * * * Institutul de Cercetări Produse Auxiliare Organice, Mediaş, 1981 (lucrare nepublicată).

Intrat în redacţie: 25. X. 1984.

recenzii

E. JERCAN: **Electroforeza.** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, 218 pag.

Lucrarea reprezintă o sinteză teoretică şi practică a tehnicilor electroforetice actuale. Electroforeza ocupă în ansamblul metodelor analitice de separare un loc privilegiat, ca instrument de cercetare ştiinţifică şi de investigaţie clinică, deoarece se poate utiliza atît în domeniul substanţelor macromoleculare de mare complexitate chimică, cît şi în cel al compuşilor cu mase moleculare medii şi mici, de natură organică şi anorganică. Este un procedeu des utilizat în studiile de finete asupra echilibrelor chimice şi biochimice, dar, totodată, oferă şi informaţii preţioase în explicarea şi fundamentarea unor procedee aplicate în industrie.

Cartea cuprinde trei părţi distincte. Prima parte, „Teoria electroforezei" tratează aspectele teoretice esenţiale ale procedeelor electroforetice. Sînt prezentate detaliat fenomenele de transport de natură electrocinetică cu o dinamică foarte variată, în funcţie de proprietăţile electrice ale particulei care migrează în contextul sistemului experimental adoptat. În compunerea acestei părţi a lucrării, autorul, făcînd dovada experienţei în domeniu, a urmărit tratarea în mod unitar a problemelor corespunzătoare multiplelor variante prin care se poate aplica la ora actuală electroforeza. Pentru generalizarea teoretică a fenomenelor implicate şi exprimarea cantitativă a acestora se utilizează un aparat matematic accesibil, iar prin tratarea rezoluţiei şi optimizării separării se scoate în evidenţă importanţa fenomenului difuzional de dispersie, care reclamă o atenţie deosebită din partea experimentatorului.

Partea a doua a lucrării are ca obiect descrierea principalelor tehnici electroforetice, precum şi a altor metode înrudite, avînd la bază principiul migrării în cîmp electric. O atenţie deosebită este acordată instrumentaţiei, procedeelor operaţionale şi materialelor necesare. Ultima parte a lucrării prezintă aplicaţiile electroforezei în diverse domenii. Printre acestea se pot menţiona: separarea, identificarea şi determinarea speciilor ionice organice şi anorganice, izolarea coloizilor naturali din diverse amestecuri şi stabilirea purităţii lor, diverse ramuri industriale şi alimentare, medicamente, coloranţi, agricultură, construcţii, bacteriologie şi inframicrobiologie etc. Astfel concepută, lucrarea oferă un material documentar necesar, deopotrivă, specialiştilor din domeniul medical şi al biochimiei, cît şi celor ce activează în diferite ramuri industriale chimice, alimentare, agrochimice, în tratarea produselor farmaceutice şi în diverse alte domenii. Cartea este de un real folos şi studenţilor ce se specializează în acest domeniu.

D. ŞOTCĂ

ION MIU
ALEXANDRU SAUCIUC
COSTICĂ CRĂCIUN
LUCIA RUSU

Tehnologie perfecționată de biosinteză a tetraciclinei

C.Z.: 615.779.936

În lucrare, se prezintă un studiu asupra posibilității de creștere a concentrației finale de tetraciclină în șarjele industriale, printr-o mai bună cunoaștere a proprietăților biochimice specifice microorganismului producător și prin optimizarea condițiilor fizico-mecanice în care are loc procesul biosintetic. S-a stabilit, astfel, un criteriu enzimatic obiectiv de apreciere a calității inoculului — prin măsurarea concentrației alfa-amilazei — și s-a precizat mărimea consumului de putere — 1,3—1,7 kW/m³ — pentru o biosinteză optimă a tetraciclinei.

A study is performed regarding the possibilities of increasing the final concentration of tetracycline in the industrial batchest trough a better knowledge of the biochemical properties specific of the productive microorganism and by the optimization of the physico-mechanical conditions under wich the biosynthetic process takes place. Thus, an objective enzimatic criterium of evaluation of the inoculum quality was established by measuring the concentration of alpha-amilase and the power consumption —1.3—1.7kW/m³— for an optimum biosynthesis of tetracycline.

В работе излагается изучение возможности увеличения конечной концентрации тетрациклина в промышленных загрузках посредством лучшего знания специфических микроорганизму биохимических свойств и оптимизации физико-механических условий в которых происходит биосинтетический процесс. Был установлен таким образом объективный энзиматический критерий оценки качества инокуля — измерением концентрации альфа-амилазы — и уточнялась величина расхода мощности — 1,3,—1,7 квт/м³ — для оптимального биосинтеза тетрациклина.

Este cunoscut faptul că procesele industriale de biosinteză a unor produși cu utilitate practică sînt, în general, mici consumatoare de energie. În condițiile crizei energetice actuale, perfecționarea proceselor de biosinteză, în general, și de biosinteză a antibioticelor, în special, trebuie să aibă în vedere valorificarea într-un grad înalt a produselor și subproduselor industriei naționale, eliminîndu-se importarea unor materii prime costisitoare. În industria de antibiotice, biosinteza tetraciclinei se realizează pe plan mondial pe medii organice complexe ce conțin, în general, făină de bumbac, făină de soia, concentrații mari de amidon, grăsimi animale și vegetale și diverse săruri minerale. Cele mai multe din ingredientele utilizate în prepararea mediilor de cultură sînt deficitare pentru economiile multor țări, iar un anume grad de prelucrare ridică foarte mult costul acestora. Pornind de la aceste realități, autorii își propun ca, prin cunoașterea mai aprofundată a caracteristicilor fiziologice ale microorganismului producător de tetraciclină — *Streptomyces aureofaciens* T-680, să se asigure acele condiții tehnologice de lucru în care, prin utilizarea unor materii prime exclusiv din țară, să crească substanțial cantitatea de tetraciclină pe șarjă, concomitent cu reducerea consumului specific de materii prime și energie.

În legătură cu aceasta, literatura de specialitate oferă unele informații sumare referitoare la importanța concentrației alfa-amilazei în biosinteza tetraciclinei, [1] influența mărimii puterii consumate asupra performanțelor biosintezei [2] și relația care poate exista la un moment dat între cantitatea de biomasă microbiană și capacitatea amilolitică a acesteia [3].

Principalele etape tehnologice ale biosintezei tetraciclinei la nivel industrial sînt:

— creșterea și multiplicarea microorganismului producător pe medii solide;

— obținerea culturii vegetative de laborator;

— obținerea culturii vegetative industriale;

— biosinteza propriu-zisă pe mediu organic complex.

Studiile prezentate în lucrare au avut în vedere următoarele elemente:

— stabilirea unui criteriu obiectiv de apreciere a capacității hidrolitice a culturii vegetative industriale, prin dozarea activității alfa-amilazei;

Dr. biolog ION MIU, chim. ALEXANDRU SAUCIUC, biolog COSTICĂ CRĂCIUN și biolog LUCIA RUSU, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași.

Tabelul 1

DINAMICA CONSUMULUI DE ZAHĂR ŞI NIVELUL FINAL AL CONCENTRAŢIEI DE TETRACICLINĂ ÎN FUNCŢIE DE ACTIVITATEA ALFA-AMILAZICĂ A CULTURII VEGETATIVE

Nr. crt.	Vîrsta culturii, h	Biomasă, %	Alfa-amilază, μ/ml	Concentraţia zahărului în mediul de regim la diverse ore (g%):									Tetraciclină, %
				0	20	40	60	80	120	140	160	180	
1	32	15	1	8,3	8	7,7	7,2	6,9	6,6	6,2	5,8	5,5	25
2	28	14	2,2	8,5	7,8	7,5	7,2	7	6	5,5	4,3	3,1	70
3	36	15	1,4	8,2	8	7,7	7,5	7,1	6,8	6,1	5,5	4,8	40
4	30	14	3,5	8,6	8	7,6	7,2	5,1	3,9	2,7	2	1,1	98
5	34	15	4	8,1	8,1	7,7	5,8	4	2,6	2,1	1,4	0,8	100
6	33	16	4,5	8,3	8	7,5	5,3	3,8	2,8	1,6	1,2	1	97

— elaborarea unui procedeu de „sensibilizare" a amidonului cu ajutorul alfa-amilazei din produsul românesc subtilază „Z";

— determinarea condiţiilor fizico-mecanice corespunzătoare pentru biosinteza tetraciclinei la nivel industrial, cu randament sporit.

Material şi metode

Tulpina *Streptomyces aureofaciens* T-680 s-a cultivat în fermentatoare cu un volum de 4 m³, în vederea obţinerii culturii vegetative industriale pe un mediu ce conţine 0,5% glucoză şi 3% amidon. Biosinteza s-a desfăşurat în fermentatoare cu un volum util de 75 m³ pe un mediu ce conţine 0,5% glucoză şi 10% amidon.

Activitatea alfa-amilazică a culturilor s-a determinat prin metoda amiloclastică Smith şi Roe modificată [4]. Sensibilizarea enzimatică a granulelor de amidon s-a făcut cu subtilază „Z", cu un conţinut de 1000 u SKB/g. Concentraţia de lucru a fost de 1 u SKB la un gram de amidon. Temperatura de lucru a fost de 70°C, iar timpul de contact a variat între 5 şi 60 min.

Prin modificări ale geometriei turbinelor şi ale vitezei agitatorului s-au realizat diferite valori ale puterii consumate şi ale vitezei periferice în fermentatorul industrial.

Caracteristicile fermentatorului au fost următoarele:

	Vechi	Nou
Diametrul turbinelor, mm	1 050	1 490 – 1 560
Diametrul discurilor, mm	700	1070
Dimensiunile paleţilor, mm	130/260	300/370
Diametrul agitator / Diametrul fermentator	0,29	0,41 – 0,43
Turaţia agitatorului, rot/min	100	72 – 120
Viteza periferică, m/s	5,49	5,6 – 5,9
Puterea consumată, kW/m³	0,9	1,0 – 1,7

Rezultate şi discuţii

Dinamica alfa-amilazei în cultura vegetativă a producătorului de tetraciclină reflectă o evoluţie independentă de aceea a biomasei depinzînd în principal de natura sursei de carbon ce se metabolizează. Din figura 1 se observă că sinteza de alfa-amilază se declanşează şi evoluează exponenţial între 24 şi 35 ore de cultivare.

Din tabelul 1, în care se prezintă dinamica consumului de zahăr şi a biosintezei de tetraciclină, rezultă caracterul biochimic, bifazic al culturii vegetative:

— o fază anagrafică, în care biomasa acumulată atinge o valoare relativ ridicată;

— o fază fiziologică, în care biomasa acumulată are şi un potenţial hidrolitic apreciabil.

La aceleaşi valori ale biomasei, consumul de zahăr şi biosinteza tetraciclinei se află în relaţie directă cu concentraţia alfa-amilazei. Din tabelul 1 rezultă cu certitudine că, pentru a se asigura un consum corespunzător de zahăr şi o acumulare maximă de antibiotic, vegetativul industrial trebuie transvazat în momentul cînd biomasa reprezintă 14–16%, iar activitatea alfa-amilazică atinge 3–5 μ/ml.

În figura 2 se prezintă dinamica activităţii alfa-amilazice în faza de biosinteză după inocularea cu o cultură vegetativă de 34 de ore şi o activitate alfa-amilazică de 4 μ/ml.

Concentraţia enzimei creşte exponenţial între 12 şi 60 ore de cultivare, şi în această perioadă consumul de zahăr este maxim. Deşi pînă în prezent în literatură nu s-a semnalat un criteriu enzimatic care să ajute la precizarea momentului optim de transvazare a unei culturi vegetative în mediul organic complex, se poate aprecia că metoda folosită este reproductibilă şi operabilă în condiţiile laboratoarelor uzinale, fiind folosită cu succes în prezent la ICCF — Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iaşi.

În ceea ce priveşte asigurarea accesibilităţii amidonului românesc pentru celulele producătorului de tetraciclină, din tabelul 2 se observă că tratarea amidonului cu subtilază „Z" timp de 10 min a dus la rezul-

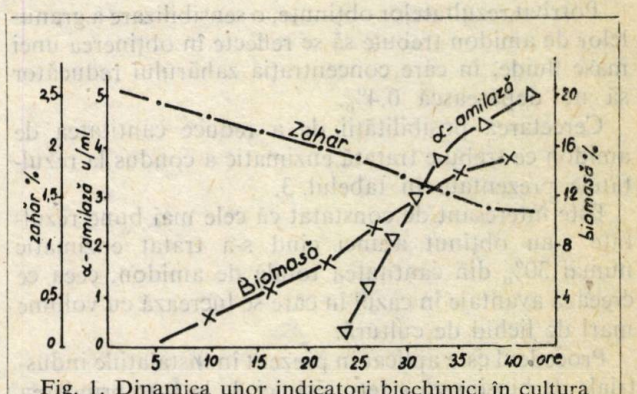


Fig. 1. Dinamica unor indicatori biochimici în cultura vegetativă.

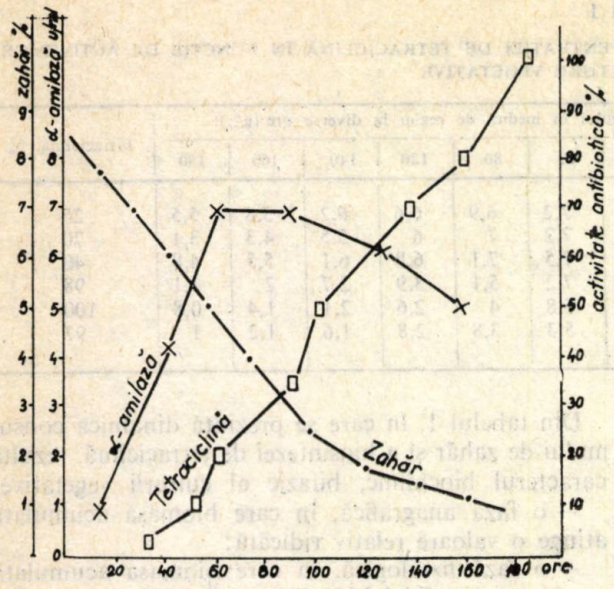


Fig. 2. Dinamica activității α-amilazei, consumului de zahăr și sintezei tetraciclinei în mediu organic complex.

tate superioare acelora obținute după perioade lungi de tratament enzimatic. Prelungindu-se timpul de tratament, se ajunge la o relație inversă între creșterea concentrației de zahăr reducător din amestec și concentrația finală de tetraciclină.

Tabelul 2

BIOSINTEZA TETRACICLINEI ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE TRATARE ENZIMATICĂ A ÎNTREGII CANTITĂȚI DE AMIDON (T = 70°C; 1 u SKB/g AMIDON)

Nr. crt.	Timp de tratare, min.	Conc. zahărului reducător g/100 g amidon	Antibiotic sintetizat, %
1	0 (martor)	urme	100
2	5	0,15	117
3	10	0,38	150
4	15	0,7	140
5	20	1,1	120
6	30	1,25	90
7	45	1,4	85
8	60	1,8	70

Potrivit rezultatelor obținute, o sensibilizare a granulelor de amidon trebuie să se reflecte în obținerea unei mase fluide, în care concentrația zahărului reducător să nu depășească 0,4%.

Cercetarea posibilității de a reduce cantitatea de amidon ce trebuie tratată enzimatic a condus la rezultatele prezentate în tabelul 3.

Este interesant de constatat că cele mai bune rezultate s-au obținut atunci cînd s-a tratat enzimatic numai 30% din cantitatea totală de amidon, ceea ce creează avantaje în cazul în care se lucrează cu volume mari de lichid de cultură.

Procedeul este aplicat în prezent în instalațiile industriale de biosinteză a tetraciclinei de la Întreprinderea de Antibiotice-Iași.

Tabelul 3

BIOSINTEZA TETRACICLINEI ÎN FUNCȚIE DE PROPORȚIA DE AMIDON SUPUSĂ TRATĂRII CU ALFA-AMILAZĂ

Nr. crt.	Proporția de amidon tratat, %	Antibiotic sintetizat, %
1	0 (martor)	100
2	10	120
3	30	180
4	50	170
5	75	165
6	100	175

Dependența nivelului de biosinteză de necesarul de putere consumată a fermentatorului de 100 m³ se poate observa din tabelul 4.

Tabelul 4

INFLUENȚA PUTERII CONSUMATE ASUPRA CONCENTRAȚIEI FINALE DE TETRACICLINĂ

Nr. crt.	Puterea consumată, kW/m³	Viteza periferică, m/s	Antibiotic sintetizat, %
1	0,9 (martor)	7,7	100
2	1,3	5,8	200
3	1,5	5,5	220
4	1,7	5,1	210

Datele din tabel reprezintă rezultatul a 25 de experiențe la nivel industrial și reflectă creșterea spectaculoasă a concentrației de tetraciclină prin modificarea geometriei interioare a fermentatorului, în scopul creșterii turbulenței lichidului. S-a dovedit că în condițiile existente de lucru biosinteza tetraciclinei impune un consum de putere de 1,3—1,7 kW/m³.

Modificările urmează a se generaliza în instalația industrială de fabricare a acestui antibiotic.

Concluzii

1. Pentru evaluarea momentului optim al transvazării culturilor vegetative de *Streptomices aureofaciens* T-680, producător de tetraciclină, a fost stabilit un criteriu biochimic cantitativ — activitatea alfa-amilazică a miceliului.

2. În vederea asigurării unui consum echilibrat al glucidelor în procesul de biosinteză, s-a elaborat un procedeu eficient de tratare prealabilă a amidonului cu produsul indigen — subtilază „Z".

3. Prin modificarea caracteristicilor sistemului de agitare, s-au obținut creșteri ale concentrațiilor finale de antibiotic de peste 100%.

4. Rezultatele studiilor sînt aplicate integral și generalizate în instalația industrială de biosinteză a tetraciclinei de la Întreprinderea de Antibiotice-Iași.

Bibliografie

1. POLIVKA, L., BACOVA, M., Biologia (Bratislava) 31, nr. 9, 1976, p. 689.
2. MIU, I., SAUCIUC, A., OCU, E. 3rd. Symp. of. Socialist Countries on Biotechnology. 25—29/4/ 1983, Bratislava Abstracts, p. 6—14
3. YAMAGUCHI, H., NAGATA, Y., Agric. Biol. Chem. 44, 6, 1980, p. 1291.
4. MANTA, I., CUCUIANU, M., Metode biochimice în laboratorul clinic Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1976, p. 285.

Intrat în redacție: 21.VI.1984

KAYED YOUSEF
SPIRIDON OPREA
EMIL DUMITRIU

Transformări catalitice ale hidrocarburilor aromatice.

XII. Alchilarea toluenului cu metanol pe zeoliți schimbați ionic cu praseodim

C.Z.: 66.095.253: 547.533: 66.097.1

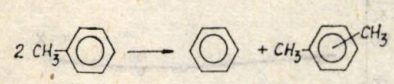
S-a investigat activitatea și selectivitatea zeolitului HPrY, în reacția de alchilare a toluenului cu metanol. De asemenea, s-a studiat influența temperaturii și a raportului molar. S-a stabilit că introducerea cationilor Pr^{3+} prin schimb ionic are un rol favorabil, crescînd activitatea catalizatorului.

The activity and selectivity of HPrY zeolite in the alkylation reaction of toluene with methanol was investigated. The influence of temperature and molar ratio was also studied. It was stated that the introduction of Pr^{3+} cations by ionic exchange had a favourable effect, the activity of catalyst being increased.

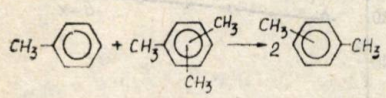
Были изучены активность и селективность цеолита HPrY в реакции алкилирования толуола метанолом. Изучено также влияние температуры и молярного соотношения. Было установлено, что введение катионов Pr^{3+} ионным обменом играет положительную роль, приводя к увеличению активности катализатора.

Pentru producătorii de hidrocarburi aromatice, problema cererii și ofertei în contextul fracțiunii BTX constituie o preocupare permanentă. Astfel, luînd în considerare alchilbenzenii, dacă în privința toluenului există o abundență care satisface necesitățile prezente și viitoare ale producției de benzine, nu același lucru se poate spune în cazul xilenilor, pentru care cererea devansează oferta și în perspectivă.

Desigur, o posibilitate de rezolvare o constituie dezvoltarea unor capacități noi de reformare catalitică, însă în condițiile penuriei de materii prime această soluție nu este viabilă, mai mult chiar, dat fiind raportul dintre componentele BTX, se poate spune că excedentul de toluen va crește. Efortul a numeroși cercetători au condus la o soluționare economică, rațională, a creșterii producției de xileni, prin convertirea toluenului și a aromaticelor C_9 (și chiar a aromaticelor mai înalte) la xileni, prin disproporționare:

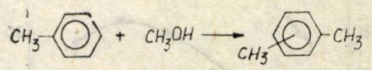


sau transalchilare:



Acest fapt este demonstrat practic de procedeele Tator [1], LTD [2] și Xyenes-Plus [3] transpuse la scară industrială, comercială, de firme de prestigiu, ca Atlantic, Richfield, Mobil Oil, Toray Industries. Procedeele menționate utilizează în calitate de catalizatori zeoliții sintetici.

În același timp, se întreprind studii și într-o altă direcție, cu perspective interesante, și anume: alchilarea toluenului cu metanol:



Interesul față de această direcție este motivat de o serie de factori, și anume: disproporționarea conduce și la formare de benzen, fapt care nu asigură suficientă flexibilitate procedeului în raport cu cererea și oferta; în transalchilare, nu orice producător își poate procura ușor polialchilbenzenul și, în sfîrșit, metanolul este un agent de alchilare ieftin și ușor accesibil. Mai mult, se pare că viitorul aparține chimiei metanolului, acesta participînd direct sau indirect la obținerea unor produse din majoritatea domeniilor tehnologiei chimice de sinteză: polimeri, elastomeri, fibre chimice, medicamente, coloranți, solvenți, combustibili etc., iar gazul de sinteză utilizat pentru fabricarea metanolului se poate obține din cărbuni, gaze naturale, fracțiuni petroliere și alte surse de carbon și hidrogen.

Așa cum s-a arătat, aceste căi de transformare chimică au, în principiu, un tip comun de catalizator — zeoliții sintetici. Pentru alchilarea toluenului s-au utilizat diverse tipuri de zeoliți, fajaziți *X* și *Y* [4, 5], mordenit, zeolit ZSM-5 [6] ș.a.

Problema prioritară rămîne îmbunătățirea performanțelor (activitatea și selectivitatea) acestor catalizatori, iar în acest sens o cale o constituie introducerea

Dr. ing. KAYED YOUSEF, dr. ing. SPIRIDON OPREA și dr. ing. EMIL DUMITRIU Institutul Politehnic-Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

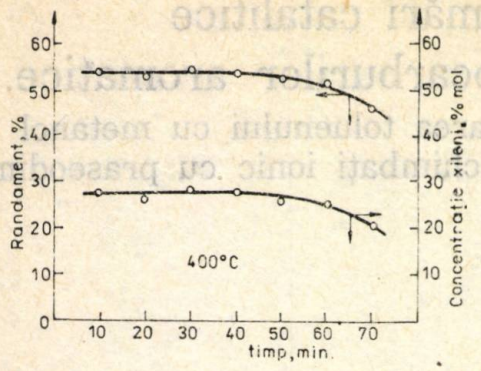


Fig. 1. Variația randamentului și a concentrației de xileni în funcție de timpul de reacție: MeOH/T = 1/1; W/F = 42,27 (g.h.mol^{-1}), F/N_2 = 5/1.

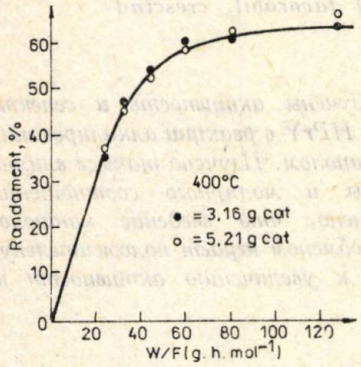


Fig. 2. Test pentru difuziunea externă; MeOH/T = = 1/1, F/N_2 = 5/1.

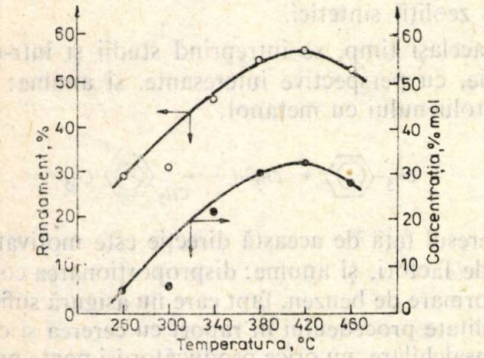


Fig. 3. Variația randamentului și a concentrației de xileni în funcție de temperatura de reacție: MeOH/T = = 1/1; W/F = 42,27 (g.h.mol^{-1}), F/N_2 = 5/1.

prin schimb ionic a unor cationi ai metalelor tranziționale.

Acest studiu a avut drept scop investigarea proprietăților catalitice ale unui zeolit de tip Y, modificat prin schimb ionic cu un metal din seria lantanidelor — praseodium.

Partea experimentală

Catalizator. S-a utilizat un catalizator preparat pe bază de zeolit NaY (Linde LZ-Y52) peletizat (1/8″), cu raport molar SiO_2/Al_2O_3 egal cu 4,74. În tabelul 1 este dată compoziția chimică a zeolitului NaY, suprafața specifică fiind de 825 cm^2/g și mărimea

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ZEOLITULUI NaY

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	CeO
LZ–Y52	63,8	22,9	13,0	0,13	0,38
LZ–Y52 extrudat	66,5	20,8	10,4	0,23	0,33

celulei elementare de 24,68 Å. Mai întîi, catalizatorul a fost supus unui schimb ionic, utilizînd o soluție apoasă de NH_4Cl. Gradul de schimb stabilit prin flamfotometrie a fost de 52,08%. Totuși, pentru

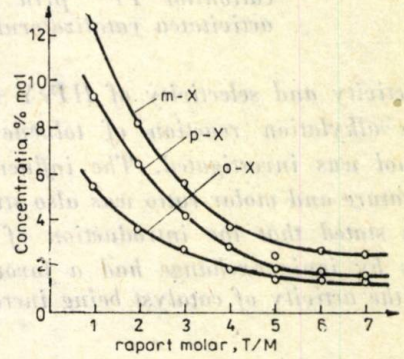


Fig. 4. Variația concentrației de xileni în funcție de raportul molar: T = 400°C; W/F = 42,27 (g.h.mol^{-1}); F/N_2 = 5/1.

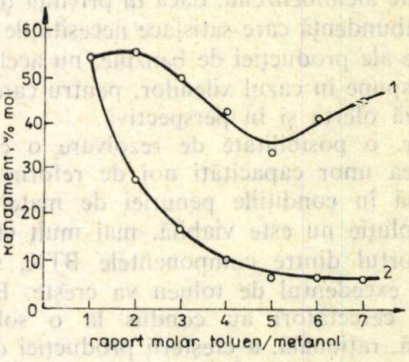


Fig. 5. Variația randamentului în funcției de raportul molar al reactanților: T = 400°C; W/F = 42,27 (g.h.mol^{-1}); F/N_2 = 5/1.

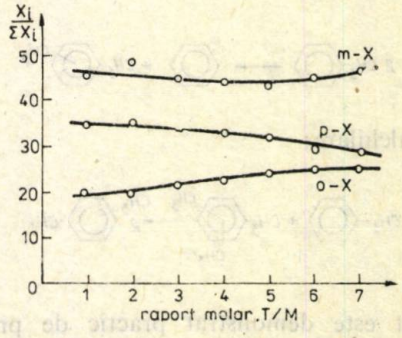


Fig. 6. Distribuția xilenilor în funcție de raportul molar al reactanților: T = 400°C; W/F = 42,27 (g.h.mol^{-1}); F/N_2 = 5/1.

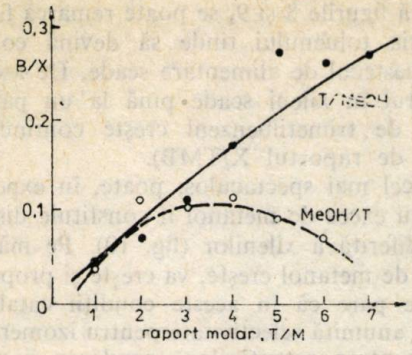


Fig. 7. Variația raportului benzen/xileni în funcție de raportul molar al reactanților: $T = 400°C$; $W/F = 42{,}27$ (g.h.mol^{-1}); $F/N_2 = 5/1$.

obținerea formei deaminate (HY), zeolitul NH_4Y a fost calcinat la 500°C, timp de 3 ore. După calcinare, zeolitul HY a fost supus unui nou schimb ionic, cu o soluție de azotat de praseodium, ajungîndu-se la un schimb final de 82,72%. Zeolitul HPrY a fost uscat, sfărîmat și sortat la dimensiuni de 1—2 mm. Pregătirea reactanților, instalația experimentală și metoda de analiză au fost descrise într-o lucrare anterioară [7].

Rezultate și discuții

Măsurători experimentale preliminare, la temperaturi de 400°C, $W/F = 42{,}27$ (g.h. mol^{-1}), amestec de reacție/azot = 5/1, au arătat că activitatea catalizatorului rămîne constantă pentru aproximativ 40 min (fig. 1), după care se constată o descreștere a activității, ca urmare a depunerilor de cocs. Catalizatorul regenerat în curent de aer, la temperaturi între 450 și 500°C, revine la activitatea inițială. Ciclurile de reacție-reactivare nu afectează proprietățile catalizatorului.

S-a încercat ca studiul proprietăților catalizatorului HPrY să se facă în domeniul cinetic. Prin urmare, au fost efectuate o serie de experiențe privind estimarea limitărilor difuzionale.

Pentru stabilirea efectelor de difuziune externă au fost efectuate două serii de experiențe, cu două cantități diferite de catalizator. Datele privind randamentul în xileni în funcție de W/F au fost reprezentate în figura 2. După cum se remarcă, datele pentru ambele serii de experiențe se dispun pe aceeași curbă, deci în condițiile experimentale adoptate difuziunea externă nu este o etapă limitantă. La aceeași concluzie se ajunge și pentru difuziunea internă, randamentul nefiind influențat de dimensiunile granulelor de catalizator (în domeniul 1—3 mm).

Datele din literatură indică un domeniu larg de temperaturi, astfel că pentru experiențele efectuate a fost ales intervalul 260—460°C. În figura 4 sînt prezentate datele experimentale reflectînd influența temperaturii asupra procesului de alchilare.

Întrucît randamentul s-a exprimat ca raportul dintre alcoolul metilic consumat în reacția stoichiometrică de alchilare și cantitatea de alcool metilic din debitul de alimentare, avîndu-se în vedere faptul că o parte din alcool se transformă și în alte produse volatile, în grafic s-a prezentat și variația concentrației

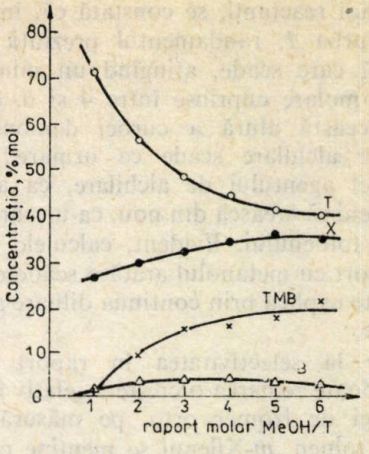


Fig. 8. Variația concentrației de hidrocarburi aromatice în funcție de raportul molar al reactanților: $T = 400°C$; $W/F = 42{,}27$ (g.h.mol^{-1}).

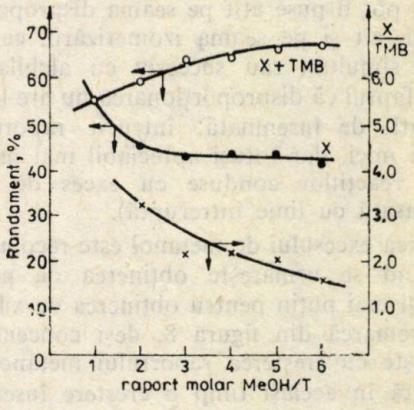


Fig. 9. Variația randamentului, respectiv a raportului X/TMB, în funcție de excesul de metanol: $T = 400°C$; $W/F = 42{,}27$ (g.h.mol^{-1}).

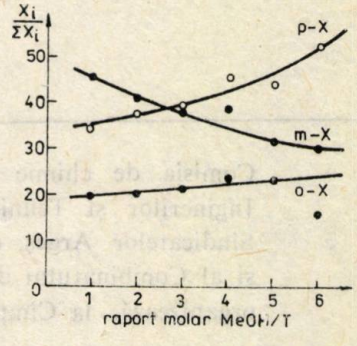


Fig. 10. Distribuția xilenilor în funcție de raportul molar al reactanților: $T = 400°C$; $W/F = 42{,}27$ (g.h.mol^{-1}).

xilenilor în faza condensată. Evident, din figura 4 se remarcă o temperatură optimă, circa 420°C, temperatură la care randamentul în xileni a fost maxim.

Datele menționate au fost obținute pentru un raport al reactanților echimolar. Interesează, desigur, desfășurarea procesului cînd acest raport este modificat. Lucrînd cu exces de toluen (fig. 4), se poate constata o scădere a concentrației în xileni pe măsură ce raportul metanol/toluen crește (de remarcat faptul că izomerii se găsesc în ordinea termodinamică). Dacă

se exprimă randamentul în xileni în raport cu fiecare dintre cei doi reactanți, se constată că, în raport cu toluenul, curba *1*, randamentul prezintă inițial un palier după care scade, atingînd un minim pentru raporturile molare cuprinse între 4 și 6, ca apoi să crească. Această alură a curbei demonstrează că procesul de alchilare scade ca urmare a scăderii concentrației agentului de alchilare, ca apoi cantitatea de xileni să crească din nou, ca urmare a disproporționării toluenului. Evident, calculele randamentului în raport cu metanolul arată o scădere continuă, care se poate explica prin continua diluare a agentului de alchilare.

Referitor la selectivitatea în raport cu xilenii (fig. 6), se poate remarca o creștere relativ importantă a proporției de izomer orto, pe măsură ce crește excesul de toluen. *m*-Xilenul se menține constant pe un domeniu destul de mare al rapoartelor molare (pînă la valoarea 5), după care se remarcă o creștere. Modificările în distribuția xilenilor la rapoarte mari de toluen pot fi puse atît pe seama disproporționării toluenului, cît și pe seama izomerizării, care poate avea loc simultan sau succesiv cu alchilarea. De remarcat faptul că disproporționarea nu are loc într-o măsură atît de însemnată, întrucît raportul B/X are valori mici, dar totuși apreciabil mai mari decît în cazul reacțiilor conduse cu exces de metanol (curba trasată cu linie întreruptă).

Utilizarea excesului de metanol este recomandabilă atunci cînd se urmărește obținerea de polialchilbenzeni, și mai puțin pentru obținerea de xileni. Așa cum se remarcă din figura 8, deși concentrația în xileni crește cu creșterea raportului metanol/toluen, se constată în același timp o creștere însemnată a proporției de trimetilbenzeni. Este interesant de subliniat că formarea trimetilbenzenilor poate fi rezultatul și al unui proces de disproporționare a xilenilor, nu numai a unei alchilări superioare. Dacă se compară figurile 8 și 9, se poate remarca faptul că concentrația toluenului tinde să devină constantă, deși în amestecul de alimentare scade. De asemenea, randamentul în xileni scade pînă la un palier, iar proporția de trimetilbenzeni crește continuu (fapt relevat și de raportul X/TMB).

Faptul cel mai spectaculos, poate, în experiențele realizate cu exces de metanol îl constituie distribuția cu totul diferită a xilenilor (fig. 10). Pe măsură ce cantitatea de metanol crește, va crește și proporția de *p*-xilen. Se pare că în aceste condiții catalizatorul prezintă o anumită selectivitate pentru izomerul para, întrucît, contrar așteptărilor, ponderea *m*-xilenului este diminuată progresiv. Menținerea *o*-xilenului într-un domeniu restrîns se poate explica prin împiedicările sterice posibile la introducerea celei de-a doua grupe metilice.

În concluzia studiului efectuat, se poate afirma că zeolitul HPrY prezintă proprietăți catalitice interesante. Pe lîngă o activitate apreciabilă, el manifestă și o anumită selectivitate pentru izomerul *p*-xilen. De asemenea, se poate aprecia că ionul Pr^{3+}, comparativ cu ionii Ce^{3+} și La^{3+} [7], produc modificări ale proprietăților catalitice ale zeoliților într-un sens mult mai favorabil aplicațiilor practice.

Bibliografie

1. TAKAO, I., SEIYA, O. și MASARI, I., Bull. Japan. Petrol. Inst. 13 nr. 1, 1971, p. 116
2. VERDOL. J. A., Oil Gass J., 9, 1969, p. 63
3. GRANDIO, F. H. SCHNEIDER, F. H., SCHWARTZ, A. B. și WISE, J. J., Hydrocarbon. Process. 8, 1972, p. 85
4. YASHIMA, T., AHMAD, H., YANAZAKI, K., KATSUTA, M., și HARA, N., J. Catalysis, 16, 1970, p. 273
5. ZIELINSKI, S. și SARBOK Z., React. Kinet. Catal., Lett., 16, nr. 2—5, 1981, p. 199
6. CHEN, N. Y., KAEDING, W. W. și DWYER, F. G., J. Am. Chem. Soc., 101, 1979, p. 6783
7. YOUSEF, K., OPREA, S, și DUMITRIU, E., "Contribuții științifice în chimie", Cluj-Napoca, 1982, p. 68

Intrat în redacție: 20.III.1984

Comisia de chimie analitică din cadrul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, împreună cu Consiliul Județean al Sindicatelor Argeș, cu sprijinul Comitetului Orășenesc de Partid și al Combinatului de Fibre Sintetice Cîmpulung, județul Argeș, organizează, la Cîmpulung-Muscel, în zilele de 16—17 mai 1985:

A 5-a consfătuire pe țară

„CHIMIA ANALITICĂ ȘI CONTROLUL DE CALITATE"

Cei ce doresc să prezinte lucrări la această consfătuire vor transmite, pînă la 1 aprilie a.c., titlul lucrării, un scurt rezumat și adresa autorilor, tovarășului dr. chim. Paul Gh. Zugrăvescu, Ministerul Industriei Chimice, sau tovarășului prof. dr. doc. George Emil Baiulescu, ICECHIM—Splaiul Independenței Nr. 202 A, 77207 București.

DAN A. LÖWY
IOAN A. SILBERG
LIVIU ONICIU

1,1'-Oxi-bis(2,3,3,3-tetraclorpropan)-ul — agent sinergetic pentru pesticide

C.Z.: 632.95:547.412

Se prezintă principalele date din literatura de specialitate privind agentul sinergetic 1,1'-oxi-bis(2,3,3,3-tetraclorpropan), ingredient de condiționare a unor pesticide, utilizate la combaterea dăunătorilor animali sau vegetali. Se trec în revistă atît metodele de obținere a produsului, cît și proprietățile sale fizice, chimice și biologice. Se discută mecanismul și eficiența acțiunii sinergetice. Prin lipsa totală a toxicității și multiplele posibilități de utilizare prin condiționări diferite, agentul sinergetic discutat reprezintă un produs care se poate valida în producția de insecticide autohtonă.

The paper summarizes the most relevant literature data concerning the synergetic agent 1,1'-oxy-bis(2,3,3,3-tetrachlorpropane) a conditioning ingredient for pesticides used in animal and vegetal pest control. The synthetic methods as well as the physical, chemical and biological properties of the product are reviewed, and the mechanism and efficiency of its synergetic action are discussed. The total lack of toxicity and the multiple possibilities of use in different conditionings recommend this product for assimilation in the domestic pesticide production.

В работе изложены наиболее важные литературные данные о синергетической добавке 1,1-окси-бис(2,3,3,3-тетрахлорпропан), применяемой для кондиционирования некоторых пестицидов, используемых против животных и растительных вредителей. Описываются методы получения добавки, ее физические, химические и биологические свойства. Обсуждаются механизм и эффективность синергетического действия. Благодаря полному отсутствию токсичности и разнообразию возможностей использования при различных способах кондиционирования, обсуждаемая синергетическая добавка представляет собой продукт, который может быть одобрен в производстве инсектицидов.

Pesticidele, substanțe care prin proprietățile lor toxice speciale și selective servesc la combaterea dăunătorilor, reprezintă un domeniu de mare importanță al cercetării și industriei chimice [1—3].

Eficiența economică a pesticidelor se poate optimiza, în principiu, pe cel puțin trei căi: prin îmbunătățirea calității și costului produsului chimic activ, prin alegerea unui mod de aplicare adecvat și prin formularea sa — aspect ce include pregătirea produsului pentru aplicare și adăugarea de ingrediente ce-i facilitează sau măresc acțiunea. Între acestea din urmă, un loc central îl ocupă, în ultimul timp, *agenții sinergetici*, substanțe (cu sau fără activitate biologică proprie) care măresc activitatea biologică a pesticidelor [1].

Primele substanțe cu acțiune sinergetică utilizate au fost compușii naturali. Încă în anul 1938, Eagleson [4] a constatat că piretrinele, rotenona, pulberile cu conținut de nicotină, precum și alte extracte vegetale dobîndesc o activitate biologică mărită prin amestecarea cu ulei de susan (obținut din planta Sesamum indicum). Fără a avea o acțiune insecticidă proprie, sesamina [5] și sesamolina [6] conținute în uleiul de susan măresc acțiunea insecticidă a piretrului, de 2—5 ori. Efect asemănător au și hinochinina [7], izolată din planta *Chamaecyparis obtusa*, și piperina [8], alcaloid conținut în piper.

Investigarea structurii sinergeticilor naturali a pus în evidență prezența aproape constantă a restului metilendioxifenilic. Acest rest — căruia i s-a atribuit acțiunea sinergetică — se regăsește în majoritatea compușilor sintetici [9].

Se amintesc dintre aceștia agenții sinergetici avînd cea mai largă utilizare: *piperonil-butoxidul*, sintetizat de Wachs [10] în 1947, *sulfoxidul*, brevetat cu un an înainte de Synerholm, Hartzell și Arthur [11], *sesoxanul*, preparat din sesamol prin condensare cu viniletileterul dietilenglicolului [12, 13].

Un studiu amplu efectuat asupra unui număr de 69 de agenți sinergetici a arătat [14] că prezența

Chim. DAN A. LÖWY și dr. chim. IOAN A. SILBERG, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — Cluj-Napoca.
Prof. dr. doc. chim. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

restului metilendioxifenilic în moleculă nu este suficientă pentru a conferi activitate insecticidă sau sinergism cu piretrul.

Pe de altă parte, pot prezenta activitate sinergetică apreciabilă și compuși chimici aparținînd altor clase, ca: *amide* — N-izobutilamida acidului undecilenic [15], *imide* — N-(2-etilhexil)-5-norbornen-2,3-dicarboximida, cunoscută sub denumirea MGK 264 [16, 17], *sulfonamide clorurate* — N,N — dibutil-*p*-clorbenzensulfonamida cu denumirea comercială AR — 10 [16], respectiv, *eteri polihalogenați* — 1,1-oxi-bis(2,3,3,3-tetraclorpropan)-ul [18] cunoscut sub denumirea „synergist S421" [19].

În cele ce urmează se vor trata metodele de obținere, proprietățile și utilizările 1,1'-oxi-bis-(2,3,3,3-tetraclorpropan)-ului.

Metode de preparare

Agentul sinergetic, 1,1'-oxi-bis(2,3,3,3-tetraclorpropan)-ul, denumit, în continuare, octaclordipropileter, mărește activitatea biologică a unei game largi de insecticide [13], avînd în același timp și o acțiune insecticidă de contact proprie [16, 19, 20].

Compusul a fost obținut prima dată de P r i n s [18], în anul 1953, prin condensarea formaldehidei (introdusă în reacție sub formă de *p*-formaldehidă) cu tricloretena, în prezența clorurii de aluminiu anhidre drept catalizator. În această primă variantă de sinteză, tricloretena juca atît rolul de reactant, cît și pe acela de solvent, iar caracterul exoterm al reacției sublinia ușurința cu care au loc procesele de adiție ce stau la baza obținerii octaclordipropileterului. Ecuația globală poate fi scrisă sub forma:

$$2CH_2O + 2CHCl = CCl_2 + 2HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow CCl_3-CHCl-CH_2-O-CH_2-CHCl-CCl_3 + H_2O$$

și pune în evidență participarea efectivă la reacție a unei părți din clorura de aluminiu introdusă în sistem, prin hidroliză și generarea de acid clorhidric. Ca produși secundari, se obțin alcoolul corespunzător, $CCl_3-CHCl-CH_2OH$ și clorura acidului α,β-diclorpropionic.

Șapte ani mai tîrziu, B e c k e și S p e r b e r [21] propun îmbunătățirea metodei prin utilizarea diclormetanului ca solvent pentru clorura de aluminiu și adăugarea în porțiuni mici a catalizatorului, pentru menținerea controlului asupra reacției.

Ulterior, S p a e n i g și colaboratorii [22] și, respectiv, S h i m i z u și colaboratorii [23] au brevetat procedee de obținere asemănătoare.

Proprietăți fizice și chimice

Octaclordipropileterul este un lichid vîscos, albgălbui, cu miros plăcut de fructe, avînd următoarele caracteristici fizice [18, 19]:

— punct de fierbere: 144—150°C (la 1 mm Hg);
— punct de inflamabilitate: 177°C (metoda Penski-Martens);
— densitate: 1,3306 g/cm³, la 25°C;
— viscozitate: circa 6°E, la 20°C;
— *p*H: circa 4,3;
— indice de refracție: 1,4524, la 25°C;
— solubilitate: se amestecă în toate proporțiile cu solvenții organici uzuali, ca: eter, tetrahidrofuran, acetonă, diclormetan, tetraclorură de carbon, tricloretilenă, clorură de vinil, difluordiclormetan (freon 12), monofluortriclormetan (freon 11), acetat de metil, alcool etilic, alcool *n*-propilic, alcool izo-propilic, benzină, benzină grea, petrol lampant. El însuși este un bun solvent pentru diferiți compuși cu acțiune insecticidă. La temperatura camerei poate dizolva, de exemplu, 19% diclordifeniltricloretan (DDT), 7% lindan sau 30% metoxiclor [19].

Asemănător majorității compușilor policloruraţi, octaclordipropileterul manifestă o tendință de descompunere prin eliminare de acid clorhidric. Pentru stabilizarea produsului, Y o s h i z u e și N a g o y a [24] au propus adăugarea unor mici cantități de oxid de propilenă și diizopropilamină (sau butilamină). Agentul de sinergizare S421 al firmei BASF este stabilizat cu 1% stabilizator [19].

Proprietăți biologice. Utilizări

Octaclordipropileterul este un sinergetic cu spectru larg de activitate. Mărește activitatea biologică a insecticidelor naturale, cît și a multor produși sintetici. Efectul sinergetic a fost pus în evidență în cazul următorilor produși naturali: extractul de piretru [25], piretrinele [16, 17, 26, 27] și rotenona [28], respectiv, al produșilor sintetici, aparținînd unor clase diferite de compuși, ca:

1) *piretroizi sintetici* (esteri ai acidului crisantemic) [29]: aletrina(pynamina) [16, 17, 26, 30, 31], bartrina [32], cicletrina [16], dimetrina [32, 33], pipetrina [34, 35] și butetrina [36];

2) *compuși organici ai fosforului:*

a) fosfonați [37, 38]: triclorfonul (dipterex, clorofos) [27];

b) esteri ai acidului fosforic [39]: diclorvosul (D.D.V.P.) [27, 40];

c) ditiofosfați cu resturi de derivați funcționali ai acidului acetic [1]: malationul (Carbofos, Carbetox) [40—42];

3) *derivați halogenați:*

a) halogeno-cicloalcani [1]: lindanul (hexaclorciclohexan — izomerul γ) [27, 43] și amestecul lindan-piretrine [44];

b) compuși halogenați aromatici [45, 46]: *p, p'*-diclordifeniltricloretanul (DDT, Detexan, Neocid) [27, 40, 43, 47];

4) *carbamați:* derivați ai acidului carbamic [48—52], de exemplu, Sevin [43].

În afara acțiunii sinergetice și a celei de insecticid de contact menționate, octaclordipropileterul are și un efect de protecție a frunzelor de tutun împotriva vătămărilor produse de ozonul atmosferic. Prin utilizarea sa, s-a putut preveni apariția unor pete și leziuni pe frunzele de tutun [53].

Datorită spectrului larg de acțiune, agentul sinergetic octaclordipropileter a fost folosit cu succes atît la prepararea unor insecticide de uz agricol, cît și a celor de uz casnic [35]. Din multitudinea insectelor combătute cu eficiență se menționează: *insecte zburătoare*, în special muștele de casă *(Musca domestica)* [17, 26—28, 36, 44, 49, 52, 54—57],

inclusiv speciile deosebit de rezistente: Sapporo şi Takatsuki [41], respectiv, specia Singapore [40]; ţînţarul de casă *(Culex pipiens pallens)* [32, 36, 51, 57], *insecte păşitoare:* gărgăriţe de grîu şi de orez *(Calandra grangaria* sinonim *Sitophilus granarius,* respectiv, *Calandra oryzae* sinonim *Sitophylus oryzae)* [56], insecta *Nilaparoate lugens* a orezului [58], gîndaci, furnici şi ectoparaziţi ai animalelor de casă [19].

Eficienţa acţiunii sinergetice

Toxicitatea unui insecticid faţă de dăunători se exprimă în mod curent prin doza letală minimă, DL_{50}. Aceasta reprezintă cantitatea de substanţă toxică (în mg) raportată la o unitate de mărime corporală necesară pentru a provoca o mortalitate de 50% [1].

DL_{50} poate fi şi o măsură cantitativă a eficienţei acţiunii agentului sinergetic. Pentru amestecul piretrinei cu diverşi agenţi sinergetici în raport de 1 : 10, valorile DL_{50} sînt cele din tabelul 1 [34].

Tabelul 1

Sinergist	DL_{50}, γ pentru musca femelă	DL_{50}, γ pentru ploşniţa femelă
Piperonilbutoxid	0,21	0,17
6-Nitropiperonal	0,30	0,15
Nitro-3,4-metilendioxibenzen	0,61	0,21
Octaclordipropileter	0,17	1,43

Octaclordipropileterul este, deci, cel mai eficient agent sinergetic al piretrinei în combaterea muştelor.

Eficienţa acţiunii sinergetice se poate exprima şi în activităţi relative, raportarea făcîndu-se la piperonilbutoxid [55]. Tabelul 2 se referă la activarea piretrinei folosită pentru combaterea muştelor de casă (Musca domestica).

Tabelul 2

Sinergist	Activitate relativă
Piperonilbutoxid	1
Bicarpolate	0,9
Octaclordipropileter	0,5
3,4-(Metilendioxi)nitrobenzen	0,3
6-Nitropiperonal	0,2
3,4-(Etilendioxi)nitrobenzen	0,1

Mecanismul acţiunii sinergetice

Mecanismul acţiunii sinergetice a octaclordipropileterului a fost studiat prin metoda marcării izotopice cu ^3H, de Hayashi şi Saito [30].

În cazul aletrinei (pynamină) efectul sinergetic se realizează printr-un dublu mecanism: pe de o parte, prin împiedicarea eliminării compusului activ din organismul insectei prin descreşterea permeabilităţii tegumentelor, iar pe de altă parte, prin scăderea vitezei de descompunere a piretrinei [30].

Sinergetismul prin încetinirea descompunerii se realizează şi în cazul malationului [41].

Efectul sinergetic al octaclordipropileterului asupra carbamaţilor a fost atribuit inhibării enzimelor răspunzătoare de detoxifierea organismului insectei [49].

Zschintzsch [59] a postulat un mod de acţiune asemănător al octaclordipropileterului, în prezenţa derivaţilor acidului fosforic. O lucrare monografică privind mecanismul acţiunii sinergetice a octaclordipropileterului a fost publicată de Hayashi [60].

Studii de toxicitate a 1,1'-oxi-bis(2,3,3,3-tetraclorpropan)-ului

Lipsa acţiunii cancerigene a fost dovedită de van Duuren şi colaboratorii [61] încă din anul 1969 şi reconfirmată în 1972 [62].

Octaclordipropileterul nu are efecte dăunătoare asupra omului nici în cazul unor inhalări repetate şi îndelungate [63]. Practic nu se absoarbe în laptele de mamă (prin metoda spectroscopiei de masă s-au putut determina doar 2 p.p.b. de agent sinergetic în întreg lotul de lapte de mamă analizat). Nu irită pielea, dimpotrivă, descreşte iritabilitatea pielii la contactul cu insecticidele [31, 51, 64].

Studii recente arată că agentul sinergetic este netoxic pentru fauna de apă dulce [65, 66].

O intoxicaţie cronică cu octaclordipropileterul la şobolani a putut fi provocată numai prin administrarea unor însemnate cantităţi de sinergetic (400—2500 mg/kg de hrană) timp de 13 săptămîni [67]. Datele existente pînă acum nu pun în evidenţă existenţa vreunui pericol de vătămare la contactul cu agentul sinergetic prezentat [19, 68—70].

Condiţionarea insecticidelor cu octaclordipropileter

Principiile active stimulate cu octaclordipropileter se formulează, în funcţie de destinaţie, sub diverse forme, şi anume: produse aerosol (sprayuri normale şi sprayuri uleioase), emulsii apoase, suspensii şi pulberi.

Solvenţii curent folosiţi în sprayurile normale pentru combaterea insectelor zburătoare sînt: diclormetanul, benzina uşoară [19], kerosenul [42] şi xilenul [58]. Mai este menţionat şi metanolul pentru dizolvarea amestecului de N-metilcarbamat de 1-naftil- şi octaclordipropileterul (în proporţie de 1:10) [52].

Se prezintă o formulare tipică a unui asemenea produs [19]:

— extract de piretru (25%)	1,20 %
— octaclordipropileter	2,10 %
— clorură de metilen	26,70 %
— gaz de presurizare (freon 11/12—1:1)	70,00 %
	100,00 %

Emulsiile apoase se utilizează în igiena veterinară şi protecţia plantelor. Se aplică cu ajutorul unor aparate de stropit cu generatoare de aerosoli. O reţetă tipică pentru protecţia plantelor [19] este următoarea:

— extract de piretru (25%)	10,00 %
— octaclordipropileter	20,00 %
— Nekanil LN	2,50 %
— Emulophor P	7,50 %
— Mobilsol 100	60,00 %
	100,00 %

Amestecul se aplică sub forma unor emulsii apoase de 0,2—2%.

Formularea insecticidului sub formă de pulberi este utilă pentru combaterea gîndacilor, a furnicilor și a ectoparaziților animalelor de casă. Se pot folosi în acest scop: pulbere de talc, silicagel sau altă pulbere inertă [19, 25, 52].

Un mod de aplicare recent brevetat [71] apelează la un dispozitiv format din două plăci poroase (de mică) impregnate cu insecticid. Evaporarea insecticidului are loc în decurs de mai multe săptămîni prin termostatarea dispozitivului la 90°C cu ajutorul curentului electric. Insecticidul care umectează plăcile se compune din 11% bioaletrină activată cu octaclordipropileter și 89% dodecilftalat.

Concluzii

Octaclordipropileterul este un agent sinergetic cu spectru larg de acțiune de mare eficacitate, netoxic și neiritant, relativ ușor de obținut și de formulat cu pesticide.

Avîndu-se în vedere avantajele menționate și faptul că se obține din materii prime ușor accesibile, octaclordipropileterul reprezintă un produs cu reale perspective în industria de pesticide.

Bibliografie

1. AVRAM, M.: „Antidăunători", Ed. Academiei R.S.R., București, 1974, p. 130.
2. CARANFIL, GH., Rev. Chim. (București), 33, nr. 1. 1982, p. 9.
3. * * * „Agro-Chemicals Manual", Nippon Soda Company Ltd., Tokyo, Japan.
4. EAGLESON, C., Brevet S.U.A. nr. 2202145 C. A., 34, 67388, 1940, Soap Sanit. Chemicals, 18, nr. 12, 1942, p. 125
5. HALLER, H. L. și colab., J. Org. Chem., 7, 1942, p. 183 și 7, 1942, p. 185; J. Econ. Entomol., 35, 1942, p. 247
6. BEROZA, M., J. Amer. Chem. Soc., 77, 1939, p. 3332.
7. MATSUBARA, H., Science (Japan), 20, 1950, p. 183.
8. GYANI, B. P. și GANGULY, P. B., J. Indian Chem. Soc., 19, 1942, p. 453.
9. MÜLLER, P.: „Synergisten" în „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, ed. a 3-a, 15, 1964. p. 114.
10. WACHS, H., Science, 1057, 1947, p. 530, Brevet S.U.A. nr. 2485681, 1947 (C.Z. 1950^{I}, 2022).
11. SYNERHOLM, M. E., HARTZELL, A. și ARTHUR, J., Brevet S.U.A., nr. 2486445, 1946 (în C.Z. 1950^{II}, 1504).
12. BEROZA, M., J. Agr. Food Chem., 4, 1956, p. 49.
13. FALES, H. J., BODENSTEIN, O. F. și BEROZA, M., Soap Chem. Spec., 33, 1957, p. 79.
14. PRILL, E. A. și SYNERHOLM, M. E., Contrib. Boyce Thompson Inst., 14, 1946, p. 221.
15. WEED, A., Soap, 14, 1938, p. 14.
16. ELDEFRAWI, M. E., ELBAHRAWI, A. A., TOPPOZADA, A. și ZEID, M., J. Econ. Entomol., 58, nr. 1, 1965, p. 93.
17. INCHO, H. H. și ODENEAL, J. F., Soap Chem. Specialities, 38, nr. 8, 1962, p. 69.
18. PRINS, H. J., Rec. Trav. Chim., 72, 1953, p. 864.
19. * * * „Synergist S 421", Technisches Merkblatt, Badische Anilin — & Soda — Fabrik AG. Ludwigshafen an Rhein, 1967.
20. YAMADA, Y., SAITO, J., KURAHASHI, Y. și KUME, T., Brevet Japonia, nr. 78, 145524, 1978 (C.A., 90, 1979 198859 m.).
21. BECKE, F. și SPERBER, H., Brevet S.U.A. nr. 2913 500 (C. A., (54, 1960) 3202 e).
22. SPAENIG, H., DOKNER, T. și FRANK, A., Brevet R.F.G. nr. 2, 057057, 1972 (C. A., 77, 1972 87853 s).
23. SHIMIZU, Y., NISHIMURA, M. și NAGOYA, T., Brevet R.F.G. nr. 2 233489, 1973 (C. A., 78, 1973) 83817 f.
24. YOSHIZUE, K. și NAGOYA, T., Brevet Japonia, nr. 3150 ('63), 1961 (C. A., 59, 11257 b, 1963).
25. * * * Adolphi, Pyrethrum Post, 4, nr. 4, 1958, p. 3.
26. BUCI, K., ASADA, Sh. și KOMADA, M. Botyu — Kagaku, 28, nr. 3, 1963, p. 47.
27. MISNIK, YU. N., Tr. Tsent. Nauch. — Issled Dezinfek. Inst., 1967, nr. 18, p. 54.
28. * * * Badische Anilin & Soda Fabrik A. — G., Brevet Marea Britanie nr. 795918, 1958 (C. A., 52, 1958) 20865 c).
29. STAICU, S., Studii și cercetări chimie, 21, 1973, p. 381.
30. HAYASHI, A., SAITO, T. și IYATOMI, K., Bochu — Kagaku, 1968, p. 90.
31. * * * Wellcome Foundation Ltd., Brevet Japonia nr. 7262323, 1979, (C. A., 91, 1979 70036 u.
32. MATSUBARA, H., Agr. Biol. Chem. (Tokyo), 31, nr. 10, 1967, p. 1130,
33. BESSONOVA, I. V., VASKOV, V. I., VOLKOV, YU. P., ZHUK, E. B., ZUBOVA, G. M., POLISCHUK, L. A. și TSETLIN, V. M., Brevet U.R.S.S. nr. 197354, 1967 (C. A., 68, 1968, 11951 r).
34. VASHKOV, V. I., VINOGRADSKAYA, O. N., VOLKOV, YU. P., VOLKOVA, A. P., SIDOROVA, M. V. și STARKOV, A. V., Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Imunobiol., 43, nr. 12, 1966, p. 108.
35. KYOGOKU, K. și MURAYAMA, SH., Brevet Japonia nr. 7306528, 1970, (C. A., 81, 1974, 59353 t).
36. HAYASHI, A., TANAKA, J. și SOTA, K., Bochu — Kagaku, 37, nr. 3, 1972, p. 86.
37. BARTHEL, W. E., CIANG, P. A. și HALL, S. A., J. Amer. Chem. Soc., 76, 1954, p. 4186.
38. FRICKE, G. și GEORGI, W., J. Prakt. Chem., 20, nr. 4, 1963, p. 250.
39. LICHTENHALTER, T. W., Chem. Rev. 61, 1961, p. 607.
40. KANO, R., LOK, CH. K., HAYASHI, A. și SHINONAGA, S., Bull. Tokyo Med. Dent. Univ., 25, nr. 3, 1978, p. 143.
41. HYASHI, A., TANAKA, T. și HATSUKADE, M., Bochu-Kagaku, 37, nr. 1. 1972, p. 7.
42. HAYASHI, A., HATSUKADE, M. și SAITO, T., Brevet Japonia, nr. 7406127, 1974 (C. A., 81, 1974 10483 w.
43. YANA, A., Doc. Techn., Inst. Natl. Rech. Agron. Tunisie, 17, 1966, p. 10.
44. MISNIK, YU. N., SHUKOVA, M. N., TSETLIN, V. M., ZHUK, E. B., STARKOV, A. V. și LURIK, B. B., Tr. Tsent. Nauch. — Issled. Zezinfek. Inst., 18, 1967, p. 60.
45. FÜRST, H. „Chemie und Pflanzenschutz", Verlag Technik, Berlin, 1952, p. 36.
46. WEGLER, R. „Chemie der Pflanzenschutz und Schädlungsbekampfungsmittel", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, New York, 1970; p. 121.
47. YASUTOMI, K., J. Med. Sci. Biol., 17, nr. 1, 1964, p. 41.
48. NENIȚESCU, C. D. „Chimie organică", Ed. Didactică și Pedagogică București, I, 1973, p. 830.
49. GHEORGHIOU, G. P. și METCALF, R. L., J. Econ. Entomol., 54, 1961, p. 150.
50. BÖCKER, E., HEISS, R. și UNTERSTENHÖFER, G., Brevet R.F.G., nr. 1159929, 1964 (C. A., 60, 1964, 7956.
51. KATSUTA, Y, KUNISHIGE, T., UENAKA, SH. și HIROBE, H., Brevet Japonia, nr. 7407430, 1974 (C. A., 81, 1974 22294 y.).
52. ADOLPHI, H., STUMMEYER, H., BECKE, F. și SPERBER, H., Brevet Belgia, nr. 610216, 1962 (C. A., 57, 1962, 11606 d.).
53. FUKUDA, M., KISAKI, T., KOIWAI, A., KITANO, H., SHINOHARA, T. și TANAKA, Y., Okayama Tabako Shikenjo Hokoku, 35, 1975, p. 75.
54. HAYASHI, A. și HATSUKADE, M., Bochu — Kagaku, 33, nr. 2, 1968, p. 39.
55. MISNIK, YU. N., LURIK, B. B., SUKHOVA, M. N. și STARKOV, A. V., Med. Parazitol. Parazit. Bolez, 36, nr. 1, 1967, p. 48.
56. GLYNNE JONES, G. D. și CHADWICK, P. R., Pyrethrum Post, 5, 1960, p. 5.
57. KATSUDA, Y., Brevet Japonia, nr. 7361633, 1973 (C. A., 79, 1973, 143529 w).
58. KATSUDA, Y., Brevet Japonia nr. 7563132, 1975 (C. A., 84, 1976, 70359 g).
59. ZSCHINTZSCH, J., Arzneimittel — Forsch., 11, 1961, p. 579.
60. HAYASHI, A., Bochu — Kagaku, 34, nr. 4, 1969, p. 189.
61. VAN DUUREN, B. L., SIVAK, A., GOLDSCHMIDT, B. M., KATZ, C. și MELCHIONE, S., J. Nat. Cancer Inst., 43, nr. 2, 1969, p. 481.
62. van DUUREN, B. L., KATZ, C., GOLDSCHMIDT, B. M., FRENKEL, K. și SIVAK, A., J. Nat. Cancer Inst., 48, nr. 5, 1972, p. 1431.
63. FISHBEIN, L., FALK, H. L., FAWKES, J. și JORDAN, S., Ind. Med. Surg., 37, nr. 11, 1968, p. 848.
64. MIYAZAKI, T., KANEKO, S., HORII, SH. și YAMAGISHI, T., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 26, nr. 3, 1981, p. 420.
65. NISHIUCHI, Y., Suisan Zoshoku, 27, nr. 1, 1979, p. 56.
66. NISHIUCHI, Y., Suisan Zoshoku, 27, nr. 4, 1980, p. 225.
67. KITA, K., KITA, I. și KOLNY, H., Organika, 1980, p. 175.
68. ADOLPHI, H. R., „Untersuchungen über Wirkung und Einsatzmöglichkeiten von S—421", Ed. BASF Aktiengesellschaft.
69. * * * BASF Gewerbehygienisch Pharmakologisches Institut-Report Oral Acute and Sub-acute toxicity. Sub-acute Inhalation toxicity. Chronic Toxicity).
70. * * * „S-421 Synergist", Sankyo Chemical Industries, Ltd., Tokyo, Japan, aug. 1975, p. 4.
71. * * * Ciba — Geigy — A. — G., Brevet Marea Britanie nr. 1527869, 1978 (C. A., 91, 1979, 15180 m).

Intrat în redacție: 29.VII.1983

IOAN RĂDOI
SORIN DRAGOŞ
ADALBERT DEAKY

Determinarea condiţiilor optime de lucru la oxidarea ferocianurii de potasiu în electrolizor fără diafragmă

C.Z.: 546.32'267:66.094.3

Se deduc relaţii de calcul pentru principalii parametri de operare şi de construcţie ai unui electrolizor fără diafragmă pentru oxidarea ferocianurii la fericianură. Calculele sînt verificate la funcţionarea unui electrolizor cu o sarcină, în condiţii optime, de 60 A. Se stabilesc condiţiile de lucru pentru consumul minim de energie electrică la faza de oxidare.

The paper presents relations for the computation of the main operation and construction parameters of an electrolyzer for the oxidation of ferrocyanide to ferricyanide. The calculations were verified on a 60 A electrolyzer working under optimum conditions. The working conditions for a minimum consumption of electrical energy at the oxidation stage are established.

В работе выводятся расчетные выражения для главных параметров оперирования и конструкции бездиафрагменного электролизера для окисления ферроцианида на феррицианид. Расчеты проверялись для работы электролизера с оптимальной нагрузкой 60А. Устанавливаются условия работы с минимальным расходом электроэнергии на стадии окисления.

Interesul pentru oxidarea ferocianurii de potasiu se datoreşte atît aplicaţiilor industriale ale fericianurii cît, şi faptului că sistemul fero-fericianură a fost utilizat în numeroase studii cu caracter fundamental [1—5].

Mecanismul intim al reacţiei de oxidare a ferocianurii a fost studiat prin rezonanţă magnetică nucleară şi s-a ajuns la concluzia că reacţia de transfer de sarcină are loc fără scindarea complexului şi că ionii cian din complex, avînd o densitate mare de electroni pe orbitali extinşi degeneraţi, acţionează ca nişte conducători electronici în actul elementar de transfer al electronului [6]. În aceste condiţii, densitatea curentului de schimb este foarte mare, pe platină şi nichel, în jur de 80—90 kA/m², şi pe grafit, 5,8 kA/m² [1]. Ca urmare, este de aşteptat ca suprapotenţialul de transfer de sarcină să fie neglijabil, fapt care are o deosebită importanţă tehnologică. Deci, pentru intensificarea procesului de electrod şi micşorarea consumului de energie la electroliză trebuie să se aibă în vedere, mai ales, aportul substanţei la electrod, în speţă al ionului $Fe(CN)_6^{4-}$ [7—9].

Oxidarea ferocianurii de potasiu are loc conform reacţiei globale de celulă:

$$K_4Fe(CN)_6 + H_2O \longrightarrow K_3Fe(CN)_6 + K^+ + OH^- + 1/2\ H_2 \qquad (1)$$

Prof. dr. ing. IOAN RĂDOI, Institutul Politehnic „Traian Vuia"—Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. SORIN DRAGOŞ şi ing. ADALBERT DEAKY, ICECHIM — Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică. Colectiv — Timişoara.

Din figura 1 se vede, însă, că la depăşirea curentului-limită pentru procesul anodic $j_{L,A}$ poate avea loc şi reacţia de degajare a oxigenului, conform ecuaţiei (2):

$$4\ OH^- \longrightarrow 2\ H_2O + O_2 + 4e^- \qquad (2)$$

Ca urmare, procesul anodic este limitat de acest fenomen. Procesul catodic cuplat constă în descărcarea hidrogenului conform reacţiei:

$$2\ H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2\ OH^- \qquad (3)$$

Din figura 1 şi din aceste consideraţii, se observă că pentru intensificarea procesului de oxidare şi con-

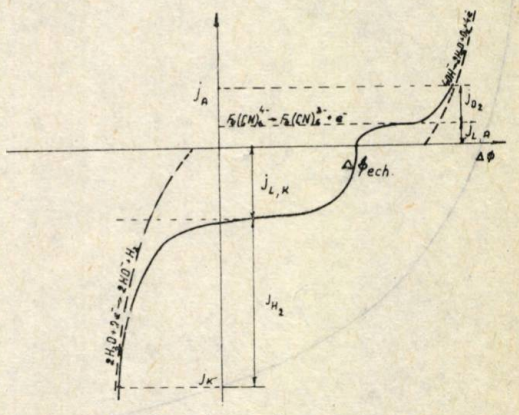


Fig. 1. Aspectul curbelor de polarizare pentru procesele posibile, la electroliza unei soluţii apoase de fero- şi fericianură.

ducerea acestuia cu randamente bune şi, deci, cu consum mic de energie este necesară, în primul rînd, evitarea descărcării oxigenului. În timp, însă, ca urmare a desfăşurării reacţiei (3), într-un electrolizor fără diafragmă, alcalinitatea creşte şi, în consecinţă, potenţialul de descărcare a oxigenului se deplasează spre valori negative, după relaţia cunoscută:

$$\Delta\Phi_{O_2} = 1{,}229 - 0{,}059\ pH \qquad (4)$$

Mai mult, şi potenţialul de desfăşurare a reacţiei de oxidare a ferocianurii la fericianură se deplasează spre valori pozitive, conform relaţiei:

$$\Delta\Phi = 0{,}356 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}[OH]^-}{[Fe(CN)_6]^{4-}} \qquad (5)$$

atît ca urmare a creşterii raportului feri/fero, cît şi ca urmare a creşterii alcalinităţii soluţiei. De asemenea, pe măsura avansării procesului de oxidare, scade $j_{L,A}$, ca urmare a scăderii concentraţiei ferocianurii şi, deci, devine tot mai probabilă descărcarea oxigenului. De fapt, dacă suprapotenţialul nu ar fi mare pentru reacţia de descărcare a oxigenului, practic nici nu ar putea fi posibilă oxidarea ferocianurii în mediu alcalin apos, dat fiind foarte mică diferenţa între potenţialul standard al procesului de oxidare a ferocianurii şi cel al descărcării oxigenului. Datorită faptului că potenţialele ambelor procese anodice concurente se deplasează în timp, aşa cum s-a menţionat, în sensul nedorit, apropiindu-se, la conducerea procesului într-un electrolizor fără separarea spaţiilor anodic şi catodic, chiar şi suprapotenţialul mare la descărcarea oxigenului poate fi depăşit.

Pentru deducerea relaţiei care dă dependenţa diferenţei potenţialelor celor două reacţii anodice posibile de gradul de oxidare a ferocianurii, s-a considerat o soluţie n molară de ferocianură supusă oxidării.

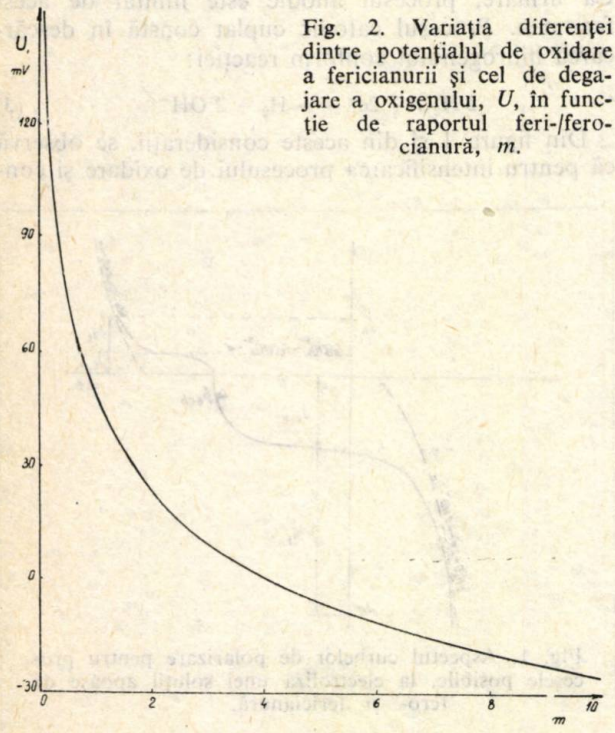


Fig. 2. Variaţia diferenţei dintre potenţialul de oxidare a fericianurii şi cel de degajare a oxigenului, U, în funcţie de raportul feri-/ferocianură, m.

Notînd cu m raportul concentraţiilor formei oxidate şi reduse, rezultă următoarea relaţie de dependenţă a diferenţei potenţialelor:

$$U = 1{,}229 - 0{,}059\ pH - 0{,}356 - 0{,}059\ \lg m \qquad (6)$$

Notînd cu x şi y concentraţiile curente ale fero- şi, respectiv, fericianurii de potasiu şi ţinînd cont că, pe tot parcursul electrolizei, concentraţiile fericianurii şi hidroxidului sînt egale, se pot scrie relaţiile:

$$x + y = n \qquad (7)$$

$$pH = 14 + \lg y \qquad (8)$$

$$y = \frac{n \cdot m}{1 + m} \qquad (9)$$

$$U = 0{,}865 - 0{,}059 \left[14 + \lg \frac{n \cdot m^2}{1 + m} \right] \qquad (10)$$

Din reprezentarea grafică a relaţiei (10) pentru $n = 1$, în figura 2, se observă că la grade de oxidare pentru care $m \geqslant 4$ diferenţa între cele două potenţiale este nulă, sau chiar negativă, adică ar avea loc descărcarea oxigenului, şi nu oxidarea ferocianurii.

În această situaţie, doar suprapotenţialul mare la descărcarea oxigenului mai poate asigura un randament bun de oxidare a fericianurii. Rezultă că, într-un electrolizor fără diafragmă, nu este posibilă oxidarea completă a ferocianurii, fără a se lua măsuri de îndepărtare a hidroxidului rezultat.

Apare, însă, şi o altă problemă, şi anume, stabilirea concentraţiei finale a electrolitului, astfel ca la cristalizarea fericianurii să nu cristalizeze concomitent şi ferocianura. În acelaşi timp, însă, apar restricţii şi în privinţa concentraţiilor de pornire, astfel încît să se poată atinge concentraţiile dorite în final, la o alcalinitate impusă şi cu un randament de curent convenabil.

Dacă se impune, de exemplu, un ecart minim de 60 mV între potenţialele celor două reacţii anodice, împreună cu condiţia cristalizării fericianurii fără ferocianură de potasiu, compoziţia electrolitului este determinată univoc. Din diagrama de faze în sistemul ternar $K_3Fe(CN)_6$ — $K_4Fe(CN)_6$ — H_2O, prezentată în figura 3, [10] se observă că dreapta $K_3Fe(CN)_6$—A separă domeniile în care fericianura cristalizează în stare pură şi în care cristalizează împreună cu cristalohidratul $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\ H_2O$.

Această dreaptă corespunde unui raport molar constant între feri- şi ferociunură, şi anume, $m = 6{,}125$. Deci, raportul molar minim care asigură cristalizarea pură a fericianurii este 6,125. Din figura 2, însă, se observă că, la un astfel de raport, creşte pericolul descărcării concomitente a oxigenului.

Pentru respectarea celor două condiţii impuse procesului, adică cristalizarea în formă pură şi ecartul faţă de potenţialul descărcării oxigenului, electroliza se face cu un electrolit care conţine deja o anumită cantitate de fericianură. Pentru determinarea compoziţiei electrolitului la pornire, se consideră o soluţie de fero- şi fericianură, în care fracţiunea molară a fericianurii este x_0, iar suma concentraţiilor molare este 1. Diferenţa potenţialelor, în funcţie de raportul

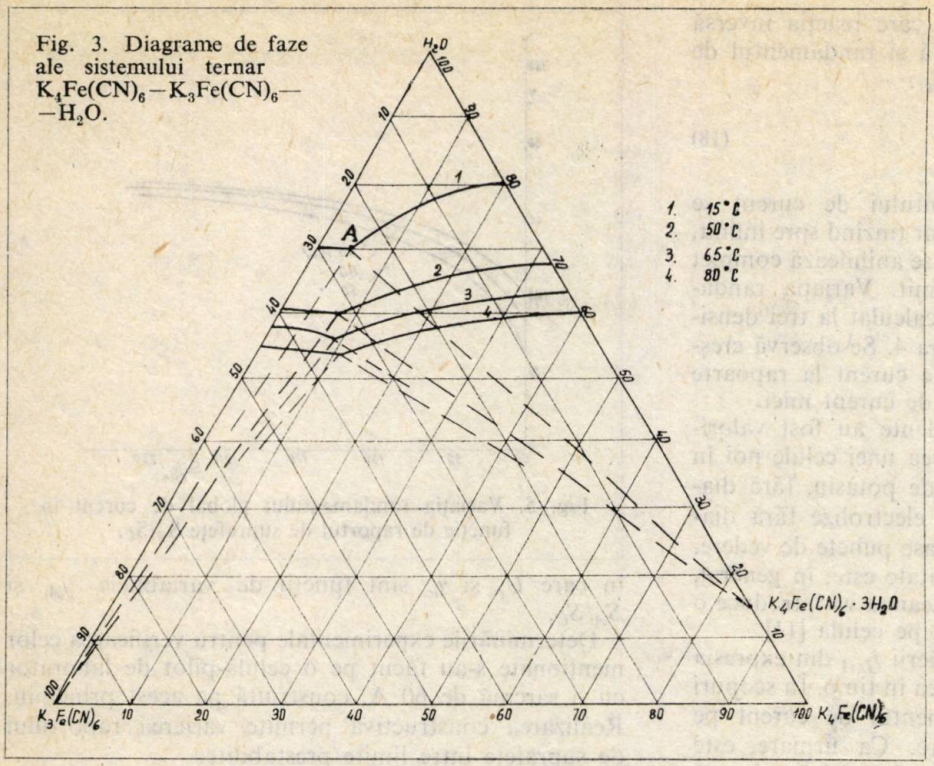


Fig. 3. Diagrame de faze ale sistemului ternar $K_4Fe(CN)_6 - K_3Fe(CN)_6 - H_2O$.

molar m al formelor oxidată şi redusă este dată de o expresie similară ecuaţiei (10):

$$U = 0{,}865 - 0{,}059 \left\{ 14 + \lg \frac{\sqrt{[m(m1 - x_0) - x_0]}}{1 + m} \right\} \qquad (11)$$

Fracţiunea molară în electrolitul de pornire se determină din relaţia (11), impunînd $U = 60$ mV şi $m = 6{,}125$, iar valoarea astfel determinată este $x_0 = 0{,}8$.

Randamentul global al oxidării este, însă, influenţat şi de procesul catodic cuplat. Primul proces catodic posibil în ordinea potenţialelor (fig. 1) îl constituie reducerea fericianurii formate în procesul anodic, conform reacţiei:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-} \qquad (12)$$

Pe măsură ce procesul de oxidare avansează, în aceeaşi măsură creşte şi $j_{L,c}$ şi, ca urmare, poate avea loc reacţia (12) cu o viteză importantă. Din această cauză, reacţia de reducere (12) trebuie evitată sau făcută să participe în cît mai mică măsură ca proces catodic. În afara separării spaţiilor electrodice cu diafragmă, reacţia (12) poate fi minimizată ca pondere în procesul catodic, lucrînd la densităţi de curent catodice foarte mari [11]. Cum, însă densitatea de curent anodică este limitată, diferenţierea densităţilor se realizează asigurînd un raport corespunzător între suprafaţa anodică S_A şi cea catodică S_C. Deci, raportul S_A/S_C intervine ca un parametru determinant al randamentului de curent, într-o celulă de electroliză fără diafragmă. Pentru a găsi relaţia cantitativă între randamentul de curent şi raportul de suprafeţe, se apelează la figura 1, în care notaţiile au următoarele semnificaţii:

- j_A, j_C — densitatea de curent anodică şi catodică;
- $j_{L,A}, j_{L,C}$ — densitatea de curent limită, anodică şi catodică;
- j_{O_2} — densitatea de curent anodică pentru descărcarea OH^-;
- j_{H_2} — densitatea de curent catodică pentru descărcarea H_2;

Din figură, rezultă relaţiile:

$$j_A = j_{L,A} + j_{O_2} \qquad (13)$$

$$j_C = j_{L,C} + j_{H_2} \qquad (14)$$

Intensitatea curentului pe celulă va fi:

$$I = (j_{L,A} + j_{O_2})S_A = (j_{L,C} + j_{H_2})S_C \qquad (15)$$

Randamentul de curent pentru procesul anodic este:

$$\eta_c = \frac{\text{curent de oxidare a ferocianurii} - \text{curent de reducere a } K_3Fe(CN)_6}{\text{curent total anodic}}$$

şi, cu notaţiile menţionate, expresia randamentului de curent este:

$$\eta_c = \frac{j_{L,A} \cdot S_A - j_{L,C} \cdot S_C}{(j_{L,A} + j_{O_2})\, S_A} \qquad (16)$$

Relaţia (16) se mai poate scrie în forma:

$$\eta_c = 1 - \frac{j_{L,C} + j_{O_2} \cdot S_A/S_C}{(j_{L,A} + j_{O_2}) \cdot S_A/S_C} \qquad (17)$$

Relaţia (17) descrie dependenţa randamentului instantaneu de curent de raportul suprafeţelor şi de curenţii-limită pentru cele două procese. Randamentul de curent astfel determinat este instantaneu, deoarece densităţile de curent-limită sînt mărimi variabile în timp, corespunzător variaţiei concentraţiilor formei oxidate şi reduse în timp.

Pentru trei valori particulare ale raportului suprafeţelor, se obţin următoarele valori ale randamentului de curent:

1. $S_A/S_C \longrightarrow 0$ $\quad \eta_c \longrightarrow -\infty$ reacţia decurge catodic

2. $S_A/S_C = 1$
   - a) $j_{L,C} \geqslant j_{L,A}$ $\quad \eta_c \leqslant 0$ reacţia decurge catodic
   - b) $j_{L,C} = j_{L,A}$ $\quad \eta_c = 0$
   - c) $j_{L,C} \leqslant j_{L,A}$ $\quad \eta_c > 0$
   - d) $j_{L,C} = 0$ $\quad \eta_c = \dfrac{J_{L,A}}{j_{L,A} + j_{O_2}}$

3. $S_A/S_C \to \infty$ $\quad \eta_c = \dfrac{j_{L,A}}{j_{L,A} + j_{O_2}}$

$j_{L,C} = 0$ corespunde situaţiei în care reacţia inversă de reducere este complet anulată şi randamentul de curent este independent de S_A/S_C:

$$\eta_{ic} = \frac{j_{L,A}}{j_{L,A} + j_{O_2}} \tag{18}$$

Aceeaşi expresie a randamentului de curent se obţine pentru raportul suprafeţelor tinzînd spre infinit, adică reacţia inversă de reducere se anihilează complet pentru S_A/S_C, tinzînd spre infinit. Variaţia randamentului de curent instantaneu calculat la trei densităţi de curent este redată în figura 4. Se observă creşterea rapidă a randamentului de curent la rapoarte mici de suprafeţe şi la densităţi de curent mici.

Consideraţiile teoretice precedente au fost valorificate la proiectarea şi optimizarea unei celule noi în tehnologia oxidării ferocianurii de potasiu, fără diafragmă separatoare. Ideea unei electrolize fără diafragmă este tentantă din numeroase puncte de vedere. Astfel, o diafragmă de bună calitate este, în general, greu de obţinut şi, în plus, întotdeauna va introduce o cădere de tensiune suplimentară pe celulă [11].

Din cauza creşterii $j_{L,C}$ şi scăderii $j_{L,A}$ din expresia (17), se vede că η_{ic} global va scădea în timp. În scopuri tehnologice, interesează randamentul de curent pe un ciclu electroliză — cristalizare. Ca urmare, este interesant de găsit o relaţie semiempirică care să descrie dependenţa randamentului de curent de cei doi parametri determinanţi S_A/S_C şi j_A, în regim staţionar. Pe de altă parte, pentru optimizarea consumului energetic specific, tensiunea pe celulă este, de asemenea, un parametru important. Randamentul de curent va creşte cu creşterea raportului S_A/S_C, însă, totodată, va creşte şi tensiunea pe celulă U_c, datorită modificării polarizării catodice şi a liniilor de cîmp. Aceste două efecte contrarii asupra consumului energetic specific vor conduce la un optim de compromis, optim la care creşterea tensiunii pe celulă va fi încă compensată de creşterea randamentului de curent.

Consumul specific de energie se calculează cu relaţia:

$$Q = \frac{96500 \cdot 10^3}{329 \cdot 3600} \cdot \frac{U_c}{\eta_{ic}} \quad \text{kWh/t} \tag{20}$$

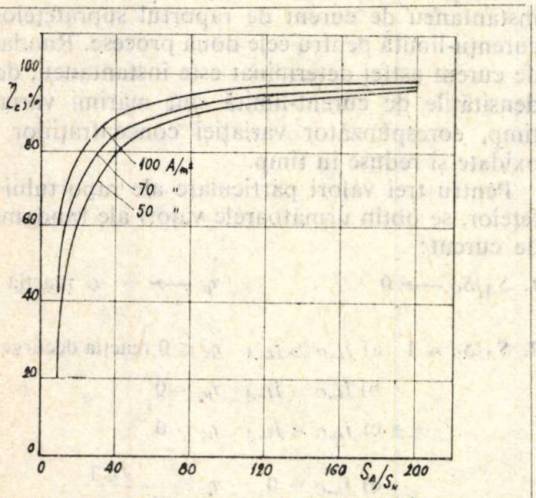


Fig. 4. Variaţia randamentului instantaneu de curent η_{ic} în funcţie de raportul de suprafeţe S_A/S_C pentru trei densităţi anodice de curent.

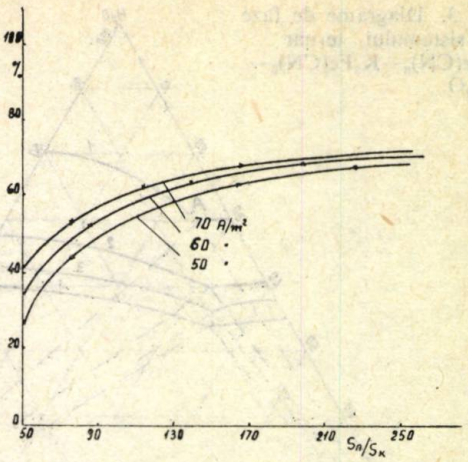


Fig. 5. Variaţia randamentului global de curent în funcţie de raportul de suprafeţe S_A/S_C.

în care U_c şi η_{ic} sînt funcţii de variabilele j_A şi S_A/S_C.

Determinările experimentale pentru verificarea celor menţionate s-au făcut pe o celulă-pilot de laborator cu o sarcină de 60 A, construită pe acest principiu. Realizarea constructivă permite varierea raportului de suprafeţe între limite prestabilite.

Scopul determinărilor experimentale l-a constituit găsirea dependenţei tensiunii pe celulă U_c şi a randamentului de curent η_{ic} de raportul de suprafeţe şi de densitate anodică, dependenţă ce se poate exprima analitic printr-o ecuaţie cu două variabile. Odată găsite aceste două ecuaţii, se va minimiza expresia (20) în raport cu variabilele independente S_A/S_C şi j_A, printr-un procedeu corespunzător.

Pentru a economisi timp de experimentare, expresiile U_c şi η_{ic} s-au găsit prin prelucrarea statistică a datelor experimentale rezultate în urma unui program de experimentare factorial de două variabile [12].

Domeniile de variaţie a variabilelor independente, determinate în altă serie de experienţe ca fiind interesante, în programul experimental au fost $j_A = 50 \div 70$ A/m² şi $S_A/S_C = 50 \div 250$. Pasul de variaţie pe axa j_A a fost de 10 A/m², iar pe axa S_A/S_C, de 100 de unităţi. Fiecare punct din planul j_A, S_A/S_C a fost rezultatul mediu al două determinări, iar punctul central de coordonate (60,150), media a patru determinări. În tabelul 1, se prezintă cîteva rezultate experimentale.

Tabelul 1

REZULTATELE PROGRAMULUI EXPERIMENTAL FACTORIAL DE DOUĂ VARIABILE

Nr. crt.	j_A, A/m²	S_A/S_C	c, %	U_c, V	Q, kWh/t
1	50	50	26,1	2,12	661
2	50	50	24,6	2,15	709
3	60	150	62,4	2,73	356
4	60	150	62,8	2,82	365
5	60	150	61,2	2,86	382
6	60	150	60,3	2,83	383
7	70	50	43,0	2,50	473
8	70	50	39,8	2,35	480
9	70	250	73,1	3,45	383
10	70	250	72,6	3,43	384
11	50	250	69,7	2,94	353
12	50	250	70,2	3,05	356

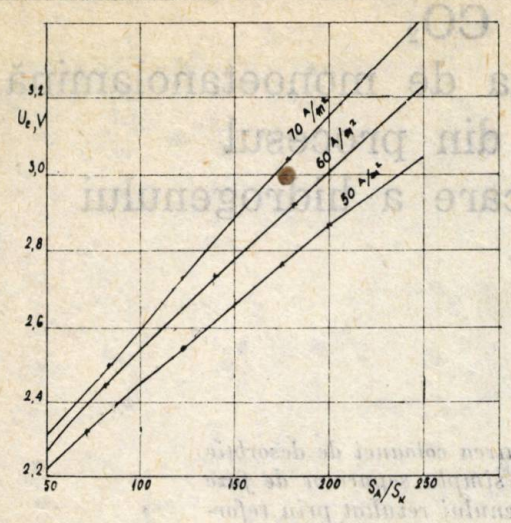


Fig. 6. Variaţia tensiunii pe celulă U_c în funcţie de raportul suprafeţelor S_A/S_C.

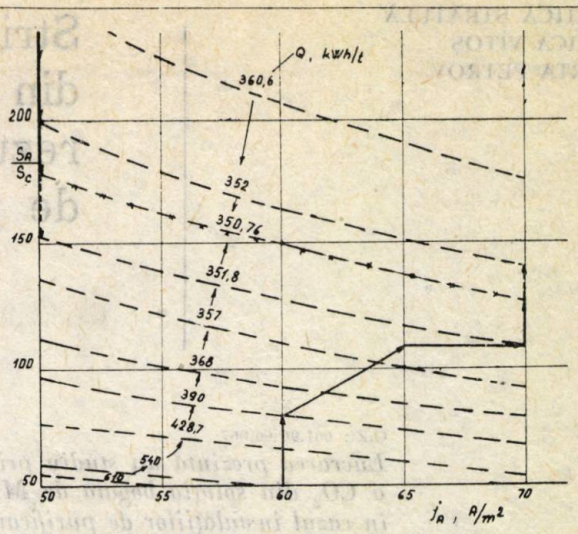


Fig. 7. Stabilirea consumului energetic minim: — parabole de echiconsum energetic; x—x parabole de echiconsum minim.

S-au încercat diverse relaţii după care să se efectueze corelarea prin metoda celor mai mici pătrate. Astfel, dezvoltarea în serie de puteri pînă la ordinul 2 inclusiv a condus la un coeficient de corelare nesatisfăcător, $r = 0{,}7$. Încercările asupra unei ecuaţii formal asemenea randamentului instantaneu au condus la un coeficient de corelare foarte bun $r = 0{,}96$, iar ecuaţia găsită este:

$$\eta_c = 79{,}48 - 13{,}63 \cdot 10^4 \frac{1}{j_A \cdot S_A/S_C} + \frac{5{,}258}{j_A} \qquad (21)$$

Ecuaţia (21) verifică datele experimentale cu o precizie mai bună de 2%. Prelucrarea similară a datelor experimentale pentru găsirea dependenţei tensiunii pe celulă de j_A şi S_A/S_C a condus la următoarea expresie pentru U_c:

$$U_c = 1{,}199 + 0{,}107 \ln j_A \frac{S_A}{S_C} + 6{,}59 \cdot 10^{-5} j_A \frac{S_A}{S_C} \qquad (22)$$

Coeficientul de corelare determinat a fost $r = 0{,}92$. Reprezentarea grafică a ecuaţiilor (21) şi (22) şi verificarea lor experimentală sînt date în figurile 5 şi 6. Se observă că ecuaţiile găsite verifică foarte bine datele experimentale în domeniul studiat al variabilelor independente, punctele experimentale descriind corect curbele calculate.

Minimul consumului de energie se găseşte introducînd expresiile (21) şi (22) în (20). Datorită expresiilor relativ complicate ce rezultă, minimul nu se poate determina analitic. Din acest motiv, s-a folosit un algoritm de căutare a optimului, şi anume algoritmul Hooke — Jeeves [19]. Paşii de căutare pot fi urmăriţi pe figura 7, unde au fost redate liniile de echiconsum energetic în coordonate $j_A - S_A/S_C$.

Din analiza relaţiei (21) se observă că ultimul termen poate fi neglijat în raport cu ceilalţi doi, eroarea nefiind mai mare de 0,5%. Cu această aproximare, consumul energetic va fi dat de o relaţie în care intervine numai produsul $j_A \cdot S_A/S_C$, adică pentru produse constante se va obţine acelaşi consum energetic. În planul de coordonate $j_A - S_A/S_C$, produsele $j_A \cdot S_A/S_C$ = constant reprezintă parabole de echiconsum energetic, (fig. 7).

Parabola de consum energetic minim, găsită conform metodei de căutare indicată, are ecuaţia:

$$j_A \frac{S_A}{S_C} = 9.000 \qquad (23)$$

În acest mod, pentru o densitate de curent anodică dată, se poate calcula imediat raportul de suprafeţe care asigură consumul energetic minim.

Concluzii

Oxidarea ferocianurii de potasiu la fericianură este posibilă în electrolizor fără diafragmă. Relaţiile deduse pentru parametrii de lucru şi cei constructivi, în cazul operării fără diafragmă, au fost verificaţi la funcţionarea unui electrolizor cu o sarcină de 60 A, la condiţiile optime de lucru, adică o capacitate de aproximativ 3 t fericianură pe un an, la un timp de funcţionare de 300 zile/an. Consumul de energie electrică pentru electroliză rezultat în cazul acestui electrolizor a fost de 350 kWh/t fericianură, consum cel mult egal cu cele raportate în literatură pentru electrolizoare cu diafragmă. În plus, eliminarea diafragmei este un element important de simplificare a construcţiei şi scădere a investiţiei.

Bibliografie

1. VETTER K. J., „Elektrochemische Kinetik," Springer Verlag, Leipzig, 1966.
2. PETROCELLI J. V. J. Elektrochem. Soc. **98**, 1951, p. 293.
3. LEVICH V. G. „Physical Chemistry", II, Acad. Press, Amsterdam, 1970.
4. DAUN, P. şi ENKE, C. C. Anal. Chem., **41**, nr. 4, 1969, p. 653.
5. DENARO, A. R. şi OVENS, P. A. Electroch. Acta **13**, nr. 2, 1968, p. 157.
6. SHOONER, M. şi RON, G. Inorg. Chem. **4**, nr. 3, 1966, p. 358.
7. BOEHM, U. şi IBL. N. Electroch. Acta **13**, nr. 4, 1968, p. 891.
8. KOLPANOV, L. P. şi GORBACEV, S. V. J. Fiz. Him. **36**, 1962, p. 855.
9. GURINOV, S. şi GORBACEV, S. V. J. Fiz. Chim. **38**, nr. 9, 1964, p. 2 245.
10. REGNER, A. şi BALEJ, J. Chem. Listy, **51**, 1957, p. 367.
11. KISLOV, B. I. şi ROISENBLAT, E. M. Him. Promişl. nr. 1, 1975, p. 38.
12. MIHAIL, R. „Modelarea reactoarelor chimice", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
13. CURIEVICI, I. „Optimizări în industria chimică," Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.

Intrat în redacţie: 6, VII. 1983

COSTICĂ STRĂTULĂ
AURICA VITOŞ
MARTA PETROV

Striparea CO_2 din soluţia de monoetanolamină rezultată din procesul de purificare a hidrogenului

C.Z.: 661.96:66.067

Lucrarea prezintă un studiu privind înlocuirea coloanei de desorbţie a CO_2 din soluţia bogată de MEA cu un simplu separator de faze în cazul instalaţiilor de purificare a hidrogenului rezultat prin reformarea metanului. S-a analizat cantitativ influenţa temperaturii din vasul separator asupra gradelor de absorbţie şi desorbţie a CO_2 şi asupra consumului de abur.

The paper presents a study regarding the replacing of the desorption column for CO_2 from a solution rich in MEA with a simple phase separator in the installations of purification of the hydrogene resulted by methane reforming. The influence of the temperature from the separator vessel on the CO_2 absorption and on the steam consumption was quantitatively determined.

В работе представлено изучение возможности замены колонны десорбции CO из обогащенного раствора МЭА на простой сепаратор фаз в случае установок очистки водорода, полученного при риформинге метана. Проведен количественный анализ влияния темпреатуры в сосуде-сепараторе на степень абсорбции и десорбции CO и расход пара.

Lucrarea se bazează pe rezultatele analizei tehnologice a instalaţiei de purificare a hidrogenului necesar hidrofinării la una dintre rafinăriile de petrol din ţară.

Hidrogenul rezultat din arderea parţială a metanului cu un conţinut de circa 20% vol. CO_2 este supus operaţiei de absorbţie cu o soluţie apoasă de MEA (monoetanolamină) în scopul eliminării CO_2 şi prin striparea cu abur a CO_2 se regenerează absorbantul. Schema tehnologică principială a acestui proces este prezentată în figura 1 [1, 2].

Hidrogenul impurificat cu CO_2 se introduce la baza coloanei de absorbţie *1*, unde în contracurent se introduce ca absorbant o soluţie apoasă de MEA de concentraţie 8 . . . 12% masă. Pe la vîrful coloanei *1* rezultă hidrogenul purificat iar pe la bază, soluţia bogată de MEA care se preîncălzeşte în schimbătorul *2* cu soluţia săracă (stripată) de MEA şi, apoi, alimentează coloana de stripare *3* prevăzută cu refierbătorul *4*, unde se generează abur de stripare. Pe la vîrful coloanei *3*, rezultă un amestec de abur şi CO_2 care se condensează în condensatorul *5* după care CO_2 se separă de apă în vasul separator *6*, apa recirculîndu-se ca reflux la vîrful coloanei.

Produsul de bază al coloanei *3* (soluţie stripată) este preluat de pompa *7*, trecut prin schimbătorul *2* şi răcitorul *8* şi recirculat la vîrful coloanei de absorbţie *1*.

Dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, studentă AURICA VITOŞ şi studentă MARTA PETROV, Institutul de Petrol şi Gaze-Ploieşti. Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Gazelor.

Efectuîndu-se analiza tehnologică a acestei instalaţii, s-a constatat că temperatura din refierbător era de 90°C, deşi normal, pentru realizarea stripării cu abur, ţinîndu-se seama de concentraţia aminei în soluţia apoasă şi de presiunea din refierbător ($P_R \simeq 1{,}3 \ldots 1{,}5$ bar), temperatura ar fi trebuit să fie 108—115°C. Cu toate acestea, concentraţia CO_2 în hidrogenul purificat era suficient de mică pentru utilizarea lui în procesul de hidrofinare.

Această constatare a condus la concluzia că prezenţa coloanei de desorbţie nu se mai justifică, iar regenerarea absorbantului se poate realiza printr-o

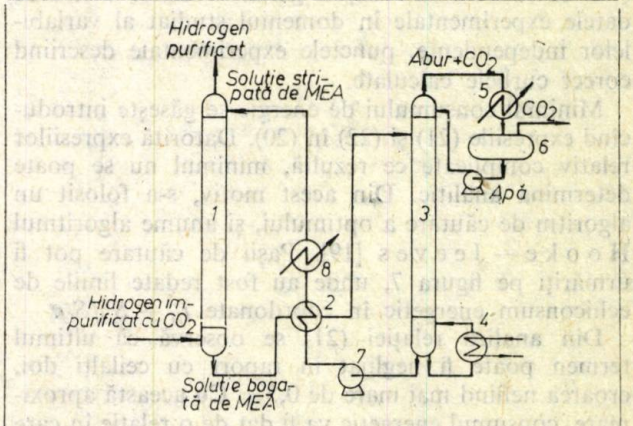


Fig. 1. Schema clasică a instalaţiei de eliminare a CO_2 din fluxul de hidrogen, prin absorbţie în soluţie apoasă de MEA.

simplă vaporizare în echilibru folosind refierbătorul de la baza coloanei de desorbție. În acest sens, schema din figura 1 se simplifică la forma din figura 2. În acest caz, absorbantul bogat de la baza coloanei *1* se preîncălzește în schimbătorul *2* și, apoi, se introduce în vaporizatorul parțial (refierbătorul) *3* unde, pe la partea superioară, rezultă un amestec V de abur și CO_2 care se condensează în condensatorul *4* și apoi se separă în vasul *5*. Lichidul L din refierbătorul *3* și condensul L_c din vasul *5* reprezintă absorbantul sărac stripat. El este preluat de pompa *6*, trecut prin schimbătorul *2* și răcitorul *7* și recirculat la vîrful coloanei de absorbție.

Întrucît puritatea hidrogenului de la vîrful coloanei de absorbție, respectiv, concentrația CO_2 este dependentă de gradul de stripare (regenerare) al absorbantului, calculul operației de vaporizare în echilibru s-a efectuat pentru trei situații, în funcție de temperatura din refierbătorul 3: t = 85; 90 și 95°C. Pentru fiecare caz s-au calculat:

1. debitele fazelor la echilibru V și L;
2. compozițiile acestora;
3. gradul maxim de absorbție a CO_2 în coloana *1*;
4. gradul de desorbție a CO_2 în refierbător;
5. consumul de abur la refierbător.

Pentru toate aceste cazuri, debitul de absorbant bogat de la coloana *1* s-a păstrat constant (L_0 = 19 367 kg/h).

Calculul debitelor molare L și V s-a făcut cu ecuația vaporizării în echilibru. Întrucît concentrația molară a MEA în soluția apoasă este foarte mică (circa 4% molară), iar presiunea de vapori a acesteia la temperatura de desorbție foarte scăzută ($P_{MEA} \simeq 1$ mbar la 90°C), presiunea parțială a MEA poate fi neglijată. În acest caz, ecuația generală a vaporizării în echilibru ia forma particulară pentru amestecul binar soluție apoasă de MEA asimilată cu apa și dioxid de carbon:

$$V = -\frac{(K_1 - 1)\,x_0 + (K_2 - 1)(1 - x_0)}{(K_1 - 1)(K_2 - 1)} \qquad (1)$$

unde:

x_0 reprezintă fracțiunea molară a CO_2 în soluția inițială (soluția bogată în CO_2 rezultată la baza coloanei 1 de absorbție);

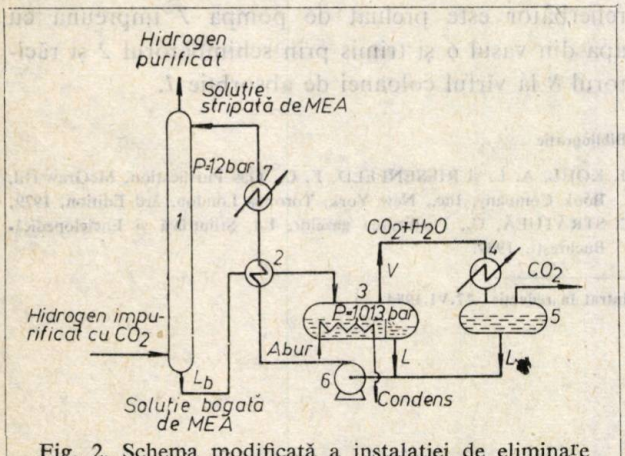


Fig. 2. Schema modificată a instalației de eliminare a CO_2 din fluxul de hidrogen, prin absorbție în soluție apoasă de MEA.

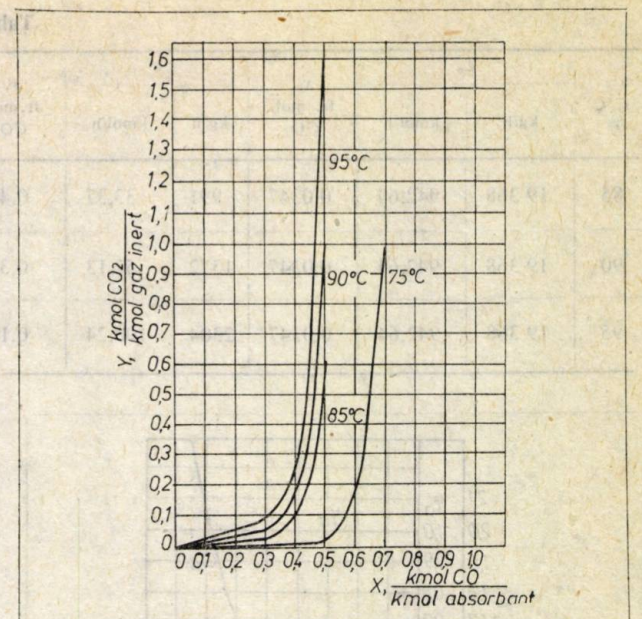


Fig. 3. Curbele de echilibru pentru sistemul CO_2-soluție de MEA de concentrație 12,2% masă, la presiunea atmosferică și diferite temperaturi.

K_1 — constanta de echilibru a CO_2 la temperatura și presiunea din vaporizator, definită prin raportul y/x;

x — fracțiunea molară a CO_2 în lichidul rezidual L rezultat în procesul de vaporizare la echilibru;

y — fracțiunea molară a CO_2 în vaporii V rezultați în procesul de vaporizare în echilibru;

K_2 — constanta de echilibru a apei la temperatura și presiunea din vaporizator, definită prin raportul P_{H_2O}/P;

P_{H_2O} — presiunea de vapori a apei la temperatura din vaporizator;

P — presiunea din vaporizator aproximativ egală cu presiunea atmosferică (P = presiunea atmosferică plus ΔP_c unde ΔP_c reprezintă căderea de presiune pe condensator).

Concentrația CO_2 în faza vapori s-a calculat cu relația:

$$x = \frac{x_0}{1 + (K_1 - 1)\,V}, \qquad (2)$$

$(1 - x)$ reprezentînd concentrația vaporilor de apă.

Întrucît constanta de echilibru a CO_2 în sistemul fază vapori–soluție de MEA nu variază liniar cu concentrația x (fig. 3), aplicarea relației (1) la calculul debitului molar de vapori V necesită folosirea metodei încercărilor succesive: pentru temperatura fixată în vaporizator se presupune o concentrație x, din curba de echilibru (fig. 3) se citește y, după care se calculează $K_{CO_2} = y/x$; se citește presiunea de vapori a apei la temperatura respectivă, se calculează constanta de echilibru a apei $K_{H_2O} = P_{H_2O}/P$, iar din relațiile (1) și (2) se calculează V și x. Dacă

Tabelul 1

t, °C	L_0 kg/h	L_0 kmol/h	x_0, fr. mol. CO_2	V kg/h	V kmol/h	y, fr.mol. CO_2	L kg/h	L kmol/h	x, fr.mol. CO_2	φ_a, %	a, %	Consum de abur G_{ab} t/h
85	19 368	942,64	0,0347	991	33,37	0,450	18 377	909,27	0,0195	99,957	45,64	1,189
90	19 368	942,64	0,0347	1372	52,13	0,320	17 996	890,51	0,0177	99,9605	51,67	1,451
95	19 368	942,64	0,0347	2304	100,24	0,192	17 064	842,40	0,0160	99,9968	58,57	2,296

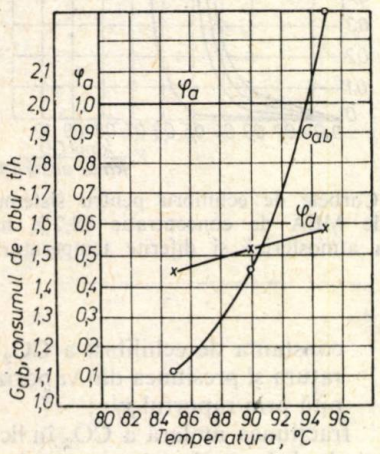


Fig. 4. Variația gradului maxim de absorbție (φ_a) și desorbție (φ_d) a CO_2 și a consumului de abur la refierbător G_{ab}, cu temperatura.

valoarea x rezultată coincide cu cea presupusă inițial în limita erorilor impuse, calculul se consideră terminat; în caz contrar, se reia calculul cu o nouă presupunere de x.

Calculul consumului de abur necesar desorbției s-a făcut pe baza unui bilanț termic în jurul vaporizatorului după ce, în prealabil, s-a determinat temperatura de ieșire a absorbantului bogat din schimbătorul de căldură *2*, tot printr-un bilanț termic.

Rezultatele obținute prin această metodologie de calcul sînt prezentate în tabelul 1 și figura 4. Analiza acestor date a condus la următoarele concluzii:

1. Gradul maxim de absorbție a CO_2 φ_a în coloana de absorbție are valori ridicate, chiar dacă regenerarea soluției de MEA se face prin simplă vaporizare la echilibru.

2. Gradul maxim de absorbție a CO_2 în coloana de absorbție variază puțin cu temperatura din vaporizator în domeniul de temperatură 85–95°C.

3. Gradul de desorbție a CO_2 φ_d prin vaporizarea în echilibru crește aproximativ proporțional cu temperatura din vaporizator în domeniul 85–95°C.

4. Consumul de abur la vaporizator crește exponențial cu temperatura în domeniul 85–95°C.

5. Ținînd seama de valorile gradului de absorbție a CO_2 și de consumul de abur, este recomandabil ca desorbția CO_2 în vaporizator să se realizeze la o temperatură de 85°C, maxim 90°C. În aceste condiții, se realizează o regenerare bună a absorbantului cu un conținut redus de abur. Acest lucru a fost confirmat de datele înregistrate la o coloană industrială.

6. Ca urmare a eliminării coloanei, presiunea din refierbător va fi mai mică și deci, pentru aceeași temperatură în refierbător, gradul de desorbție a CO_2 va fi mai mare, iar regenerarea soluției mai bună.

7. Avantajul schemei tehnologice propuse în această lucrare constă în faptul că aceasta elimină coloana de desorbție păstrînd numai refierbătorul, ceea ce conduce la micșorarea investiției.

8. Trecerea de la vechea schemă tehnologică la cea nouă, în cazul instalațiilor existente, se poate face ușor în cadrul unei revizii obișnuite a instalației, și anume: absorbantul bogat se introduce direct în refierbătorul *4*, iar vaporii din refierbător merg la condensatorul *5* și vasul 6. Lichidul rezidual din refierbător este preluat de pompa *7* împreună cu apa din vasul *6* și trimis prin schimbătorul *2* și răcitorul *8* la vîrful coloanei de absorbție *1*.

Bibliografie

1. KOHL, A. L. și RIESENFELD, F. C., Gas Purification, McGraw-Hil, Book Company, Inc., New York, Toronto London, 3rd Edition, 1979.
2. STRĂTULĂ, C., Purificarea gazelor, Ed. Științifică și Enciclopedică. București, 1984.

Intrat în redacție: 27.VI.1984

VASILE A. ILIE

Cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă și prin perechi de ioni

C.Z.: 543.544

Utilizarea fazelor staționare nepolare chimic legate a condus într-o măsură importantă la dezvoltarea pe care o cunoaște astăzi cromatografia de lichide sub presiune. Aproximativ 80% din numărul publicațiilor din acest domeniu îl constituie studii efectuate folosind astfel de faze staționare și sisteme de solvenți polari. Se discută aspectele teoretice și practice ale acestor tehnici cromatografice, fiind prezentate diferite rezultate experimentale obținute prin aceste metode.

The use of chemically nonpolar stationary phases bonded greatly, lead to the nowadays development of the chromatography of liquids under pressure. About 80% of the literature in this field consists of studies carried out by using such stationary phases and systems of polar solvents. The paper discusses theoretical and practical aspects of these techniques and different experimental results obtained by these methods.

Применение неполярных, химически связанных стационарных фаз способствовало в значительной мере развитию которое получила сегодня жидкостная хроматография под давлением. Примерно 80% из числа публикаций в этой области составляют работы, в которых приенялись такие стационарные фазы и системы полярных растворителей. Обсуждаются теоретические и практические аспекты этой хроматографической техники и различные экспериментальные результаты, получающиеся этими методами.

Dezvoltarea chimiei analitice moderne indică o folosire tot mai largă în analiza chimică a metodelor cromatografice.

Această tendință desigur că trebuie pusă pe seama lipsei de specificitate a metodelor clasice în rezolvarea amestecurilor complexe de componenți și de aici necesitatea utilizării unor tehnici de separare.

O statistică recentă, efectuată de Berezkin [1] arată că în domeniul analizei organice metodele cromatografice sînt aplicate într-o proporție de aproximativ 60%.

Dacă se ține seama că tehnica cromatografiei de gaze poate rezolva numai amestecurile de compuși volatili și termic stabili, adică circa 20% din numărul de compuși organici cunoscuți, se poate avea o imagine legată de utilizarea sau necesitatea folosirii cromatografiei de lichide pentru analiza compușilor cu greutate moleculară mare, polimerilor, compușilor ionici, produșilor naturali, compușilor nevolatili sau termic instabili etc.

Acceptarea într-o tot mai mare măsură a cromatografiei de lichide sub presiune se datorează performanțelor deosebite obținute prin această metodă. Astfel, utilizarea unor coloane cu microumpluturi (diametrul mediu al particulelor de 5 sau 10 μm) și a unei instrumentații corespunzătoare au condus la obținerea unor rezoluții corespunzătoare chiar la viteze mari de separare (fig. 1).

Totuși pe lîngă posibilitatea utilizării unor coloane deosebit de eficace, alți factori ca: sensibilitatea detectorului, compatibilitatea cu sisteme de date, controlul riguros al condițiilor de lucru și compatibilitatea cu diferite sisteme cromatografice au condus la frumoasele performanțe obținute prin această

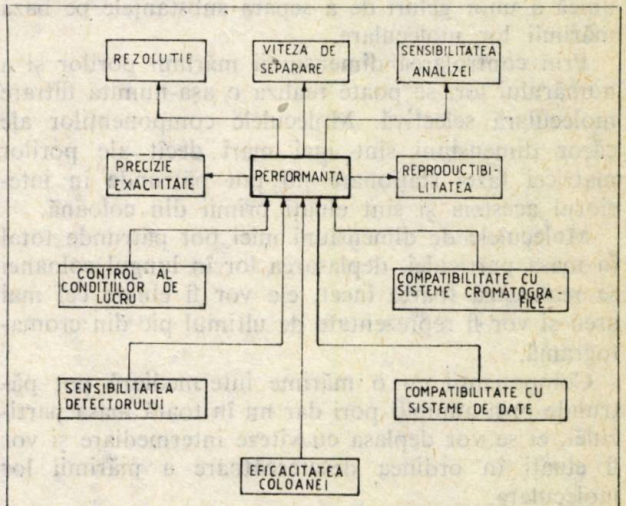


Fig. 1. Factorii care au condus la performanțele actuale ale cromatografiei de lichide sub presiune.

Dr. chim. VASILE A. ILIE, ICECHIM — București

metodă considerată de către Horvath [2] drept un apogeu al realizărilor în domeniul cromatografiei în cei aproape 80 de ani de existență, (fig. 1).

În cromatografia de lichide sub presiune sînt utilizate următoarele tehnici de separare a diferiților componenți:

1 — cromatografia lichid—solid (adsorbție);
2 — cromatografia lichid—lichid (repartiție);
3 — cromatografie prin perechi de ioni;
4 — cromatografie prin schimb ionic;
5 — cromatografie prin penetrație;
6 — cromatografie de afinitate.

În cromatografia de adsorbție lichid—solid, interacțiunea dintre componenți și faza staționară se produce la suprafața fazei staționare care posedă diferiți centri activi ce pot reține diferențiat compușii de analizat.

În cazul cromatografiei de repartiție o anumită distincție se face uneori între cromatografia de repartiție lichid—lichid „normală" și așa-numita cromatografie lichid—lichid în fază inversă. Astfel în cromatografia lichid—lichid „normală" faza mobilă lichidă este un solvent nepolar și faza staționară este polară, pe cînd în cromatografia lichid—lichid în fază inversă, faza mobilă este un solvent polar iar faza staționară este nepolară.

În acest caz se pot folosi atît faze staționare depuse mecanic pe un suport solid, dar mai utilizate sînt fazele staționare chimic legate.

Cromatografia prin perechi de ioni se aplică pentru separarea compușilor care ionizează în soluție, faza mobilă lichidă conținînd în acest caz un contraion, (cu sarcină electrică contrară componentului de analizat) ceea ce conduce la formarea unui ion pereche care se comportă din punct de vedere cromatografic ca o moleculă neutră.

Cromatografia prin schimb ionic se utilizează de asemenea pentru separarea compușilor ce pot ioniza în soluție, faza staționară constînd în acest caz dintr-o matrice inertă care conține grupări funcționale încărcate electric, ce se pot schimba cu ionii de semn contrar din soluția de analizat.

Cromatografia prin penetrație este o formă a cromatografiei de lichide care se bazează pe proprietatea unică a unor geluri de a separa substanțele pe baza mărimii lor moleculare.

Prin controlarea dimensiunii mărimii porilor și a numărului lor, se poate realiza o așa-numită filtrare moleculară selectivă. Moleculele componenților ale căror dimensiuni sînt mai mari decît ale porilor matricei fazei staționare nu pot pătrunde în interiorul acesteia și sînt eluați primii din coloană.

Moleculele de dimensiuni mici pot pătrunde total în masa particulei, deplasarea lor în lungul coloanei se realizează foarte încet, ele vor fi eluate cel mai greu și vor fi reprezentate de ultimul pic din cromatogramă.

Componenții cu o mărime intermediară pot pătrunde prin anumiți pori dar nu în toată masa particulei, ei se vor deplasa cu viteze intermediare și vor fi eluați în ordinea descrescătoare a mărimii lor moleculare.

Pentru diferitele umpluturi utilizate în cromatografia prin penetrație se trasează curbe de calibrare, obținute din reprezentarea log M (M = greutatea moleculară) de Ve (volumul de eluție). Din curba de calibrare directă sau universală (care trebuie să fie liniară pe tot domeniul de greutăți moleculare luate în considerație) și cromatogramă, se pot obține masele moleculare medii gravimetrice, numerice și desigur gradul de dispersie al polimerului studiat.

Cromatografia de afinitate se bazează pe proprietatea cu totul deosebită a substanțelor biologice active de a lega specific și reversibil alte substanțe numite în general liganzi sau afinanți.

Dacă se prepară o coloană cu un astfel de afinant insolubil (obținut de obicei printr-o cuplare covalentă de un suport solid) prin care se trece soluția ce conține produși biologic activi ce trebuie separați, atunci toți compușii care în condițiile experimentale date nu posedă afinitate pentru umplutură, vor fi nereținuți spre deosebire de cei ce prezintă o astfel de afinitate și care vor fi reținuți în coloana cromatografică. De obicei eluția compușilor reținuți în coloană se face prin modificarea tăriei ionice sau *p*H-ului fazei mobile.

Deși fiecare dintre aceste tehnici ale cromatografiei de lichide sub presiune au un cîmp destul de larg de aplicabilitate, datele statistice arată că aproximativ 80% din separările analitice publicate pînă în momentul de față sînt realizate prin metodele cromatografiei de lichide în fază inversă și prin perechi de ioni.

Se înțelege că această expunere nu urmărește și nu poate cuprinde întregul material experimental publicat pînă la această dată, astfel că se va încerca o prezentare generală a metodei și anumite rezultate obținute prin aceste tehnici.

Denumirea de cromatografie de lichide în fază inversă a fost introdusă de Howard și Martin [3] în anul 1950, luîndu-se în considerație sistemul fază staționară—fază mobilă, folosit comparativ cu cromatografia de gaze.

Astfel, dacă în cromatografia de gaze faza mobilă este constituită dintr-un gaz de preferință inert (N_2, H_2, He) faza staționară fiind de cele mai multe ori o substanță polară, aici situația se prezintă într-adevăr invers, adică faza mobilă este polară iar faza staționară este nepolară.

La început în cromatografia de lichide în fază inversă s-au folosit faze staționare nepolare (scualan, apiezon, ulei de parafină) depuse mecanic pe un suport (silicagel), fazele mobile utilizate fiind soluții apoase cu diferite adaosuri de eluent organic (metanol, acetonitril) nemiscibile cu faza staționară.

Principalele dezavantaje ale unui astfel de sistem constau în:

— incompleta nemiscibilitate a celor două faze, fapt care necesită utilizarea unor precoloane cu un grad mai mare de acoperire cu fază staționară;

— imposibilitatea utilizării unor viteze mari ale fazei mobile și a gradientului de eluent;

— faza staționară dizolvată într-o anumită măsură în faza mobilă afectează proprietățile acesteia și poate influența răspunsul detectorului.

Aceste dezavantaje au făcut ca în cromatografia de lichide în fază inversă modernă să se folosească în exclusivitate așa-numitele faze staționare chimic legate.

Literatura de specialitate menționează utilizarea a patru tipuri de legături între diferitele grupări organice și suprafața silicagelului ce conduce la obținerea fazelor staționare chimic legate:

$$\equiv Si{-}OH \longrightarrow \begin{cases} 1.\ \equiv Si{-}OR & \text{tip ester} \\ 2.\ \equiv Si{-}NR_2 & \text{amină} \\ 3.\ \equiv Si{-}CR_3 & \text{carbon} \\ 4.\ \equiv Si{-}O{-}Si{-}CR_3 & \text{siloxan} \end{cases}$$

R în cazul cromatografiei în fază inversă reprezintă un radical alchil.

Fazele staționare de tip ester au fost introduse de către H a l a s z [4] și au fost obținute prin reacția dintre silicagel și un alcool (ROH). Ele sînt din ce în ce mai puțin utilizate din cauza instabilității lor. Astfel, temperaturi moderate sau reacția cu anumiți solvenți distrug aceste faze staționare (îndeosebi solvenții apoși mult utilizați în cromatografia de lichide în fază inversă, duc la hidroliza acestei legături tip ester).

Fazele tip amină sînt mai stabile la hidroliză și pot fi utilizate cu solvenți apoși într-un domeniu de *p*H 5—7 [5—6]. Ele se obțin prin reacția într-o primă fază a silicagelului cu clorură de tionil ($SOCl_2$) ce duce la înlocuirea grupei OH cu Cl care poate reacționa mai departe cu o amină secundară R_2NH cu formarea unei legături tip amină. Acestea nu sînt accesibile comercial, iar rezultatele publicate pînă acum sînt destul de rare.

Al treilea tip de umpluturi ($\equiv Si{-}CR_3$) se prepară prin reacția dintre un derivat Grignard sau compus organolitic cu grupările Si—Cl obținute așa cum s-a arătat [8].

Cele mai utilizate însă în cromatografia de lichide în fază inversă sînt fazele staționare care conțin tipul IV de legătură (siloxanică) și care se obțin prin reacția dintre silicagel și un organohalogensilan (în general un clorsilan).

$$\equiv Si{-}OH + Cl{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Si}}{-}R \longrightarrow \equiv Si{-}O{-}\overset{\overset{R}{|}}{\underset{\underset{R}{|}}{Si}}{-}R$$

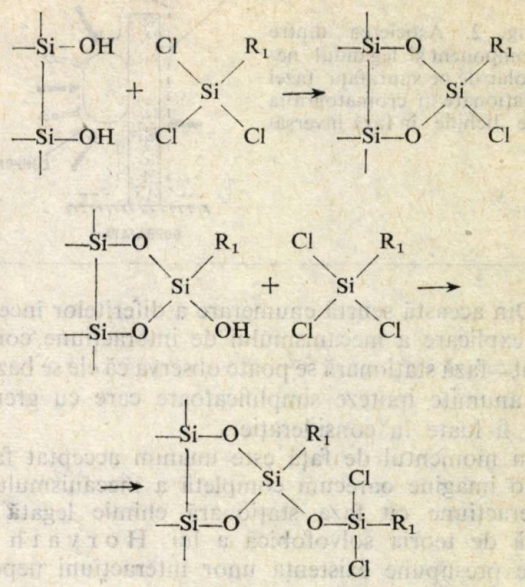
Fazele staționare accesibile comercial se obțin de obicei folosind ca modificator al suprafeței silicagelului organohalogenisilani bi sau trifuncționali care sînt mai ieftini. Proprietățile acestor umpluturi sînt funcție de gradul de „acoperire" al silicagelului care depinde de tipul, activitatea și gradul de împiedicare sterică a centrilor activi de pe suprafața acestuia.

Desigur că stoichiometria reacției exprimată prin raportul numărului de moli de grupe hidroxil reacționate la numărul de moli de modificator reacționați (factorul *F*) va fi determinat de funcționalitatea acestuia.

Cu excepția cazului simplu al unui modificator monofuncțional unde $F = 1$, factorul *F* pentru modificatori bi- și trifuncționali are valori cuprinse între 1 și 3.

Valoarea $F = 3$ nu a putut fi stabilită experimental și pare puțin probabilă din motive sterice.

Urmează că utilizînd modificatori bi- și trifuncționali una sau două grupări Si—Cl rămîn nereacționate:



În mediu imperfect anhidru aceste grupări pot hidroliza, reacția merge mai departe și poate duce la o acoperire polimerică a suprafeței silicagelului. Oricum după tratarea cu apă are loc hidroliza cu formare de grupări silanol libere cu o concentrație aproximativ asemănătoare cu a grupărilor funcționale organice. Aceste grupări silanol libere sînt responsabile pentru instabilitatea acestor faze staționare la valori $pH > 7{,}5—8$. În general la obținerea unei astfel de umpluturi se consideră că rezultatele sînt satisfăcătoare dacă 50% din grupele silanol au reacționat, cele rămase libere considerîndu-se a nu avea un efect critic asupra comportării acesteia în procesul de separare.

Interacțiunea între moleculele diferiților componenți și suprafața fazelor staționare chimic legate constituie obiectul a numeroase publicații apărute în literatura de specialitate, dar mecanismul de separare constituie însă subiectul a numeroase discuții.

Un prim mecanism posibil l-ar constitui repartiția componenților între două faze lichide (faza mobilă și staționară), cromatografia de lichide în fază inversă fiind un fel de cromatografie lichid—lichid.

Un alt proces posibil l-ar putea constitui adsorbția pe suprafața fazei staționare considerată ca un adsorbant nepolar.

Astfel cromatografia în fază inversă este tratată similar cu cromatografia de adsorbție clasică lichid—solid cu următoarea diferență fundamentală: în timp ce în cromatografia de adsorbție lichid—solid reținerea componenților este determinată de existența unor interacțiuni specifice, în cromatografia în fază inversă interacțiunile componenților cu faza staționară sînt slabe (interacțiuni de tip van der Waals) astfel că interacțiunea cu faza mobilă are un rol predominant.

Un alt mecanism posibil a fost sugerat de K n o x și P r y d e [9] care consideră că faza mobilă formată din apă plus un solvent organic miscibil cu apa este adsorbită pe suprafața fazei staționare astfel că repartiția moleculelor componenților are loc între faza mobilă și această „nouă" fază staționară.

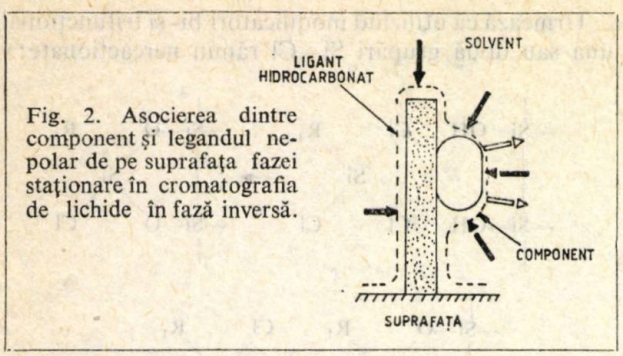


Fig. 2. Asocierea dintre component și legandul nepolar de pe suprafața fazei staționare în cromatografia de lichide în fază inversă.

Din această scurtă enumerare a diferitelor încercări de explicare a mecanismului de interacțiune component—fază staționară se poate observa că ele se bazează pe anumite ipoteze simplificatoare care cu greu nu pot fi luate în considerație.

În momentul de față este unanim acceptat faptul că o imagine oarecum completă a mecanismului de interacțiune cu faza staționară chimic legată este dată de teoria solvofobică a lui Horvath [10] care presupune existența unor interacțiuni nepolare între component și suprafață.

Tratarea teoretică a mecanismului de reținere se bazează pe așa-numitul efect solvofobic noțiune introdusă de Sinanoglu și colaboratorii [11—12] pentru exprimarea interacțiunilor nepolare în solvenți polari funcție de proprietățile solvenților (tensiune superficială, constantă dielectrică) și acelea ale solutului (suprafață specifică, moment de dipol).

Horvath consideră că în absența unui component organic în faza mobilă (solvenți apoși) interacțiunea componenților cu lanțul hidrocarbonat din faza staționară constituie principala cauză a reținerii lor în coloana cromatografică. Cu alte cuvinte în aceste cazuri procesul cromatografic este guvernat de efectul hidrofobic [12].

Interacțiunile hidrofobice se bazează pe repulsia netă dintre moleculele apei și ligandul nepolar legat de faza staționară ca și pe repulsia dintre moleculele apei și partea nepolară a componenților de separat.

Fenomenul implicat în separare poate fi reprezentat ca un proces de asociere reversibilă între ligandul hidrocarbonat legat chimic de suprafață și molecula componentului de analizat.

Asocierea între component și ligandul hidrocarbonat al fazei staționare (fig. 2) se datorează deci în principal solventului și este favorizată de micșorarea suprafeței specifice moleculare expusă solventului după formarea complexului de asociere (săgeți îngroșate). Interacțiunile de atracție cu solventul (faza mobilă) au un efect contrar.

Mărimea interacțiunilor nepolare între componenți și ligand este dată de diferența acestor două efecte.

Ținînd seama că reținerea componenților se exprimă obișnuit prin factorul de capacitate k care este legat de constanta de echilibru termodinamic (asociere) prin relația:

$$k = \Phi K \qquad (1)$$

unde:

$$\Phi = V_s/V_m$$

Horvath stabilește o relație cantitativă între k și proprietățile componentului și eluentului pentru acest tip de faze staționare (ecuația 2):

$$\ln k = \Phi + \frac{1}{RT}\left[\Delta A(N\gamma + a) + NA_s\gamma(\varkappa^e - 1) + \right.$$

$$\left. + W - \frac{\Delta Z}{\varepsilon} + \ln\frac{RT}{P_0V}\right] \qquad (2)$$

unde:

ΔA (suprafața specifică de contact) reprezintă modificarea (variația) suprafeței specifice a componentului la legarea de ligandul fazei staționare:

$$\Delta A = A_E + A_L - A_{EL}$$

(suprafețele specifice ale componentului, A_E, ligandului, A_L, și complexului de asociere A_{EL}) și este determinată în principal de suprafața specifică nepolară a moleculei componentului;

γ — tensiunea superficială a solventului;

A_s — suprafața specifică a moleculei solventului;

$\varkappa^e$ — factor de corecție a tensiunii superficiale macroscopice a solventului la dimensiuni moleculare;

W și a — parametrii caracteristici solventului.

$$\Delta Z = Z_{EL} - Z_E - Z_L$$

(depinde de mărimea moleculară și distribuția sarcinilor electrice);

ε — constanta dielectrică a solventului.

Efectul hidrofobic constituie deci un rezultat al puternicelor forțe de atracție între moleculele apei. „Structura" apei va fi deformată (deranjată) cînd un component este dizolvat (se spune că acesta formează o cavitate în apă).

Componenții foarte polari pot interacționa puternic cu apa și compensează această deformare (sînt ușor solvatați), iar cei nepolari sînt relativ insolubili asociindu-se cu partea nepolară a fazei staționare. Această asociere face ca numărul moleculelor de apă în contact cu componentul să fie redus (aria cavității în apă scade) ceea ce constituie un eveniment energetic favorabil reținerii acestuia în coloana cromatografică.

În cazurile cînd reținerile anumitor componenți sînt determinate de acest efect „cavitațional" ordinea de eluție într-un sistem dat de eluenți va depinde de această arie de contact (A) a cărei mărime este determinată de suprafața specifică nepolară a moleculelor componenților (cu cît această suprafață este mai mare componentul va fi mai puternic reținut).

Odată cu micșorarea tensiunii superficiale a eluentului, mărimea acestui efect scade fiind maxim la folosirea ca fază mobilă a apei pure (dintre solvenții obișnuiți utilizați în cromatografia de lichide în fază inversă apa are cea mai mare valoare a tensiunii superficiale).

Cum amestecurile de solvenți cei mai folosiți sînt apă—metanol, apă—acetonitril se poate presupune că modificarea compoziției solventului nu are un rol important asupra termenului răspunzător de interacțiunile van der Waals, iar pentru un component neutru (dipol simplu) efectul constantei dielectrice a fazei mobile asupra reținerii este nesemnificativ;

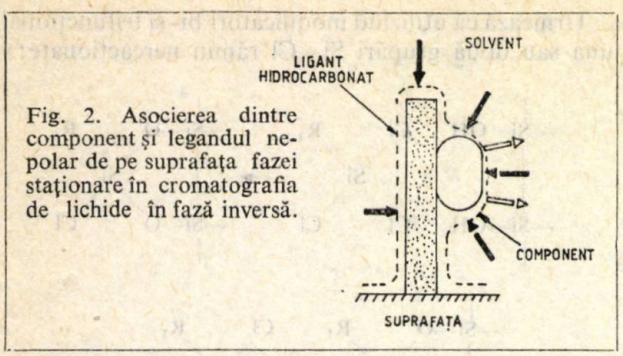


Fig. 2. Asocierea dintre component și legandul nepolar de pe suprafața fazei staționare în cromatografia de lichide în fază inversă.

Din această scurtă enumerare a diferitelor încercări de explicare a mecanismului de interacțiune component—fază staționară se poate observa că ele se bazează pe anumite ipoteze simplificatoare care cu greu nu pot fi luate în considerație.

În momentul de față este unanim acceptat faptul că o imagine oarecum completă a mecanismului de interacțiune cu faza staționară chimic legată este dată de teoria solvofobică a lui Horvath [10] care presupune existența unor interacțiuni nepolare între component și suprafață.

Tratarea teoretică a mecanismului de reținere se bazează pe așa-numitul efect solvofobic noțiune introdusă de Sinanoglu și colaboratorii [11—12] pentru exprimarea interacțiunilor nepolare în solvenți polari funcție de proprietățile solvenților (tensiune superficială, constantă dielectrică) și acelea ale solutului (suprafață specifică, moment de dipol).

Horvath consideră că în absența unui component organic în faza mobilă (solvenți apoși) interacțiunea componenților cu lanțul hidrocarbonat din faza staționară constituie principala cauză a reținerii lor în coloana cromatografică. Cu alte cuvinte în aceste cazuri procesul cromatografic este guvernat de efectul hidrofobic [12].

Interacțiunile hidrofobice se bazează pe repulsia netă dintre moleculele apei și ligandul nepolar legat de faza staționară ca și pe repulsia dintre moleculele apei și partea nepolară a componenților de separat.

Fenomenul implicat în separare poate fi reprezentat ca un proces de asociere reversibilă între ligandul hidrocarbonat legat chimic de suprafață și molecula componentului de analizat.

Asocierea între component și ligandul hidrocarbonat al fazei staționare (fig. 2) se datorează deci în principal solventului și este favorizată de micșorarea suprafeței specifice moleculare expusă solventului după formarea complexului de asociere (săgeți îngroșate). Interacțiunile de atracție cu solventul (faza mobilă) au un efect contrar.

Mărimea interacțiunilor nepolare între componenți și ligand este dată de diferența acestor două efecte.

Ținînd seama că reținerea componenților se exprimă obișnuit prin factorul de capacitate k care este legat de constanta de echilibru termodinamic (asociere) prin relația:

$$k = \Phi K \qquad (1)$$

unde:

$$\Phi = V_s/V_m$$

Horvath stabilește o relație cantitativă între k și proprietățile componentului și eluentului pentru acest tip de faze staționare (ecuația 2):

$$\ln k = \Phi + \frac{1}{RT}\left[\Delta A(N\gamma + a) + NA_s\gamma(\varkappa^e - 1) + \right.$$

$$\left. + W - \frac{\Delta Z}{\varepsilon} + \ln\frac{RT}{P_0V}\right] \qquad (2)$$

unde:

ΔA (suprafața specifică de contact) reprezintă modificarea (variația) suprafeței specifice a componentului la legarea de ligandul fazei staționare:

$$\Delta A = A_E + A_L - A_{EL}$$

(suprafețele specifice ale componentului, A_E, ligandului, A_L, și complexului de asociere A_{EL}) și este determinată în principal de suprafața specifică nepolară a moleculei componentului;

γ — tensiunea superficială a solventului;

A_s — suprafața specifică a moleculei solventului;

$\varkappa^e$ — factor de corecție a tensiunii superficiale macroscopice a solventului la dimensiuni moleculare;

W și a — parametrii caracteristici solventului.

$$\Delta Z = Z_{EL} - Z_E - Z_L$$

(depinde de mărimea moleculară și distribuția sarcinilor electrice);

ε — constanta dielectrică a solventului.

Efectul hidrofobic constituie deci un rezultat al puternicelor forțe de atracție între moleculele apei. „Structura" apei va fi deformată (deranjată) cînd un component este dizolvat (se spune că acesta formează o cavitate în apă).

Componenții foarte polari pot interacționa puternic cu apa și compensează această deformare (sînt ușor solvatați), iar cei nepolari sînt relativ insolubili asociindu-se cu partea nepolară a fazei staționare. Această asociere face ca numărul moleculelor de apă în contact cu componentul să fie redus (aria cavității în apă scade) ceea ce constituie un eveniment energetic favorabil reținerii acestuia în coloana cromatografică.

În cazurile cînd reținerile anumitor componenți sînt determinate de acest efect „cavitațional" ordinea de eluție într-un sistem dat de eluenți va depinde de această arie de contact (A) a cărei mărime este determinată de suprafața specifică nepolară a moleculelor componenților (cu cît această suprafață este mai mare componentul va fi mai puternic reținut).

Odată cu micșorarea tensiunii superficiale a eluentului, mărimea acestui efect scade fiind maxim la folosirea ca fază mobilă a apei pure (dintre solvenții obișnuiți utilizați în cromatografia de lichide în fază inversă apa are cea mai mare valoare a tensiunii superficiale).

Cum amestecurile de solvenți cei mai folosiți sînt apă—metanol, apă—acetonitril se poate presupune că modificarea compoziției solventului nu are un rol important asupra termenului răspunzător de interacțiunile van der Waals, iar pentru un component neutru (dipol simplu) efectul constantei dielectrice a fazei mobile asupra reținerii este nesemnificativ;

rezultă deci că factorul de capacitate este funcție de cei doi termeni ai tensiunii superficiale (ecuația 3):

$$\ln k = f_1(\gamma) + f_2(\gamma) \qquad (3)$$

unde:

$$f_1(\gamma) = \frac{N \Delta A \gamma}{RT} \quad \text{și} \quad f_2(\gamma) = \frac{NA_s \gamma(\varkappa^e - 1)}{RT}$$

$\varkappa^e$ — factor de conversie al tensiunii superficiale macroscopice la dimensiuni moleculare.

Dependența ln k de acești termeni pentru un component neionizat cu valoarea $A = 100$ Å^2 la schimbarea procentului de metanol în apă este arătată în figura 3.

Rezultanta acestei reprezentări dă o dependență liniară a ln k de concentrația metanolului în apă. O reprezentare asemănătoare se obține și la variația conținutului de acetonitril în apă ceea ce face posibilă aproximarea valorii factorului de capacitate de conținutul procentual al acestor modificatori (v/v) în apă, prin relația 4:

$$k = k_0 e^{mx} \qquad (4)$$

unde k_0 este factorul de capacitate al componentului, folosind ca eluent apa, iar m este o constantă pentru un component, coloană și eluent dat.

Adăugarea unor săruri neutre în faza mobilă are ca efect o creștere a tensiunii superficiale a acesteia, creștere care este proporțională cu concentrația. Deci ln k pentru un component neutru va crește cu concentrația sării datorită măririi tensiunii superficiale a fazei mobile.

Pentru compușii care ionizează în soluție, dependența este mai complexă. În general la concentrații mici de sare, reținerea scade datorită creșterii termenului care ține seama de interacțiunile electrostatice, iar la concentrații mari reținerea crește datorită creșterii pronunțate a tensiunii superficiale.

Creșterea interacțiunii electrostatice datorită ionizării moleculelor în faze mobile apoase are ca efect o micșorare importantă a reținerii acestora în coloana cromatografică. În aceste cazuri reglarea pH-ului

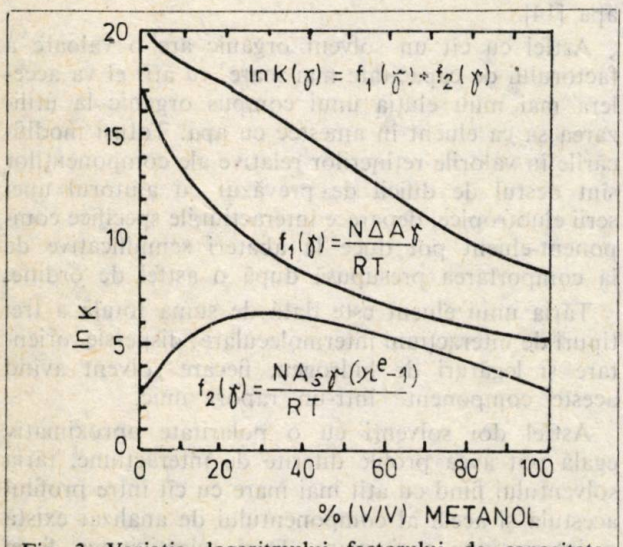


Fig. 3. Variația logaritmului factorului de capacitate și a celor doi termeni dependenți de tensiunea superficială în funcție de compoziția amestecului apă — metanol.

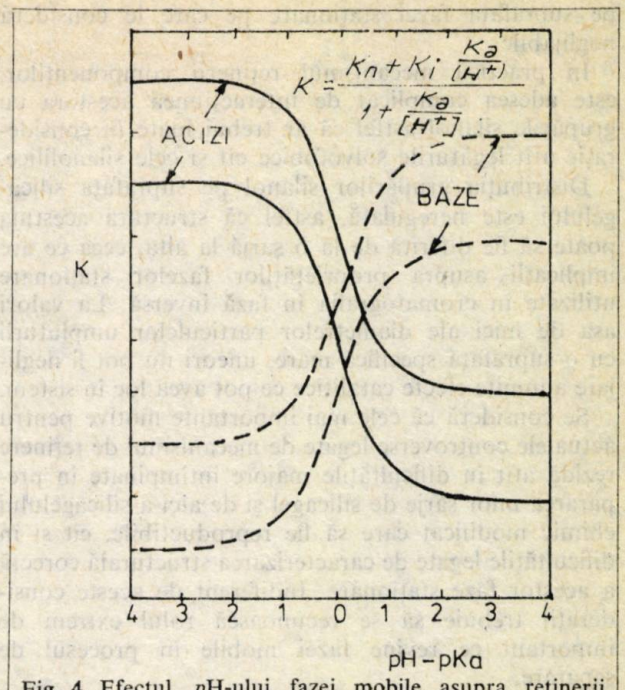


Fig. 4. Efectul pH-ului fazei mobile asupra reținerii acizilor și bazelor slabe pe faze staționare nepolare. Pe abscisă este dată diferența între pH-ul eluentului și valoarea pK_a a componentului în eluent.

eluentului poate constitui un mijloc de control al reținerii selective a acestor compuși ionogeni.

Schimbări importante ale valorilor factorilor de capacitate a compușilor ionizabili se produc la valori ale pH-ului fazei mobile apropiate de valorile pK ale compusului.

Dependența factorului de capacitate a acizilor monoprotici de concentrația ionilor de hidrogen este dată de ecuația 5 [10]:

$$k = \frac{k_{neut.} + k_{ion.} \dfrac{K_a}{[H^+]}}{1 + \dfrac{K_a}{[H^+]}} \qquad (5)$$

unde:

K_a este constanta de disociere acidă a componentului;

$[H^+]$ — concentrația ionilor de hidrogen;

$k_{neut.}$ și $k_{ion.}$ — valorile factorilor de capacitate a componentului în formă neutră respectiv formă ionizată.

Din ecuația (5) rezultă o dependență sigmoidală a factorului de capacitate în funcție de pH cu un punct de tranziție la o valoare pH egală cu pK_a așa cum este ilustrat în figura 4 pentru acizi și baze monoprotice.

Aceasta este în acord cu observațiile experimentale care arată că în cromatografia în fază inversă ionizarea componentului duce la scăderea factorului de capacitate astfel că reținerea aminelor crește în timp ce a acizilor carboxilici scade odată cu creșterea pH-ului eluentului.

Totuși tratarea teoretică a lui Horvath nu ține seama de efectele posibile ale grupelor silanol de

pe suprafața fazei staționare pe care le consideră neglijabile.

În practică mecanismul reținerii componenților, este adesea complicat de interacțiunea acestora cu grupările silanol astfel că ar trebui luate în considerație atît legăturile solvofobice cît și cele silanofilice.

Distribuția grupărilor silanol pe suprafața silicagelului este neregulată, astfel că structura acestuia poate să fie diferită de la o șarjă la alta, ceea ce are implicații asupra proprietăților fazelor staționare utilizate în cromatografia în fază inversă. La valori așa de mici ale diametrelor particulelor umpluturii cu o suprafață specifică mare, uneori nu pot fi neglijate anumite efecte catalitice ce pot avea loc în sistem.

Se consideră că cele mai importante motive pentru actualele controverse legate de mecanismul de reținere rezidă atît în dificultățile majore întîmpinate în prepararea unor șarje de silicagel și de aici a silicagelului chimic modificat care să fie reproductibile, cît și în dificultățile legate de caracterizarea structurală corectă a acestor faze staționare. Indiferent de aceste considerații trebuie să se recunoască rolul extrem de important ce revine fazei mobile în procesul de separare.

În tabelul 1 sînt prezentați solvenții mai mult utilizați în cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă.

Tabelul 1

Solvent	P.F. °C	UV, nm	η, c.P.	ε	μ, Debye,	γ, dyn cm^{-1}
Apă	100	170	1,00	78,5	1,84	73
Metanol	65	205	0,584	32,7	1,66	22
Etanol	78	205	1,19	24,5	1,68	22
Acetonitril	82	190	0,358	38,8	3,37	29
Tetrahidrofuran	66	210	0,51	7,58	1,70	27,6
Dioxan	101	215	1,26	2,21	0,45	33

După cum se poate observa din tabelul 1 fazele mobile utilizate în cromatografia de lichide în fază inversă sînt constituite din solvenți polari sau amestecuri ale acestora.

Cele mai multe sisteme de faze mobile utilizează apa drept component al amestecului.

Este interesant de subliniat faptul că această substanță cu o răspîndire atît de mare pe pămînt a devenit cel mai utilizat component al fazei mobile în cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă.

Dificultățile cu privire la utilizarea ei sînt legate de natura diversă a impurităților posibile prezente în apă, care pot duce la apariția unor picuri false, atunci cînd se lucrează cu gradient de fază mobilă și se urmărește prezența unor compuși în urme. Așa se explică apariția în ultimul timp a unor firme care livrează apă pentru utilizare în cromatografia de lichide sub presiune și care pentru purificare pe lîngă distilare folosesc procedee cum ar fi osmoza inversă, schimb ionic, adsorbție pe cărbune și filtrare pe membrane submicronice. Un procedeu mai economic de purificare a apei îl poate constitui trecerea acesteia printr-o coloană umplută cu o fază staționară utilizată normal în cromatografia în fază inversă, astfel că posibilele impurități rămîn în capătul coloanei. Desigur că în acest scop poate fi utilizată o coloană cromatografică scoasă din uzul analitic curent.

Deși orice solvent miscibil cu apa modifică reținerea diferiților componenți, cei mai utilizați modificatori sînt metanolul, acetonitrilul, tetrahidrofuranul și dioxanul. Atenție trebuie avută la utilizarea amestecului de metanol—apă atunci cînd se lucrează în gradient de fază mobilă datorită dependenței neliniare a vîscozității cu concentrația de metanol în apă ceea ce duce la creșterea însemnată a căderii de presiune în coloană.

Din acest punct de vedere amestecul de acetonitril—apă se comportă mai bine, și dacă se adaugă și caracteristicile sale spectrale superioare, apare justificabilă folosirea sa tot mai largă drept component al fazei mobile în cromatografia de lichide în fază inversă.

Tetrahidrofuranul este mai puțin polar decît acetonitrilul și metanolul constituind un solvent foarte bun pentru compușii cu greutate moleculară mare și polimeri. Se poate utiliza cu bune rezultate ori de cîte ori amestecurile de apă—metanol și apă—acetonitril nu pot elua compușii puternic reținuți în coloana cromatografică.

Atenție trebuie avută totuși la utilizarea tetrahidrofuranului și dioxanului datorită prezenței în cantități mici a unor peroxizi.

Ca o regulă generală se poate spune că odată cu scăderea polarității eluentului, reținerea unui compus dat scade în cromatografia de lichide în fază inversă, sau cu alte cuvinte eluția componenților poate fi accelerată mărind concentrația de solvent organic în apă.

De altfel ordinea de trecere a solvenților în tabelul 1 s-a făcut corespunzător creșterii tăriei de eluție a acestora, sau cum obișnuit se denumește în cromatografie, solvenții au fost trecuți într-o „serie eluotropică".

Eluentul de bază în sistem îl constituie apa deoarece reținerea unui component dat în acest caz este maximă.

Practic o serie eluotropică se poate obține prin determinarea reținerilor acestor solvenți în cromatografia de lichide în fază inversă folosind ca eluent apa [14].

Astfel cu cît un solvent organic are o valoare a factorului de capacitate mai mare, cu atît el va accelera mai mult eluția unui compus organic la utilizarea sa ca eluent în amestec cu apa. Totuși modificările în valorile reținerilor relative ale componenților sînt destul de dificil de prevăzut cu ajutorul unei serii eluotropice, deoarece interacțiunile specifice component-eluent pot duce la abateri semnificative de la comportarea presupusă după o astfel de ordine.

Tăria unui eluent este dată de suma totală a trei tipuri de interacțiuni intermoleculare: dispersie, orientare și legături de hidrogen, fiecare solvent avînd aceste componente într-un raport unic.

Astfel doi solvenți cu o polaritate aproximativ egală pot avea profile diferite de interacțiune, tăria solventului fiind cu atît mai mare cu cît între profilul acestuia și acela al componentului de analizat există o interacțiune mai mare. Deci selectivitatea fazei mobile sau gradul cu care un solvent este din punct de vedere cromatografic mai tare pentru un com-

ponent dat trebuie privită ca abilitatea sa de a interacționa specific într-un grad mai mare cu acesta comparativ cu alți compuși.

Din acest punct de vedere de o anumită utilitate este cunoașterea parametrilor de solubilitate ale solvenților [15—18] dar mai folosită în practica cromatografică este clasificarea semiempirică a fazelor mobile dată de Snyder [19]. Acesta definește un indice de polaritate (tărie) total (P) al solventului dat de suma logaritmilor factorilor de capacitate a nitrometanului care justifică interacțiunile de dipol, dioxanului care indică posibilitatea solventului de a acționa ca donor de protoni și etanolului care arată posibilitatea solventului de a acționa ca acceptor de protoni.

Contribuțiile individuale (date în tabelul 2) se obțin raportînd valorile factorilor de capacitate ale nitrometanului, dioxanului și etanolului la polaritatea totală.

Tabelul 2

Solvent	P	x_μ	x_a	x_d
Metanol	5,1	0,31	0,48	0,22
Acetonitril	5,8	0,48	0,31	0,27
Tetrahidrofuran	4,0	0,42	0,38	0,20
Apă	10,2	—	—	—

$$P = \log k_{CH_3NO_2} + \log k_{C_4H_8O_2} + \log k_{C_2H_5OH}$$

$$x_\mu = \log k_{CH_3NO_2}/P \qquad x_d = \log k_{C_4H_8O_2}/P$$

$$x_a = \log k_{C_2H_5OH}/P$$

Snyder determină valorile x_μ, x_a, x_d pentru un număr de aproximativ 100 de solvenți și arată utilitatea lor în cazul separării unor compuși cu o structură dată. Astfel, solvenții și componenții care au valori x_μ mari prezintă puternice interacțiuni de dipol, solvenții puternic acceptor de protoni au valori x_a mari și formează legături de hidrogen puternice cu componenții donori de protoni care au valori x_d mari și invers. Această ordonare a solvenților utilizați în cromatografia de lichide în fază inversă amintește de clasificarea fazelor staționare în cromatografia de gaze după valorile constantelor Rohrschneider sau Reynolds [20].

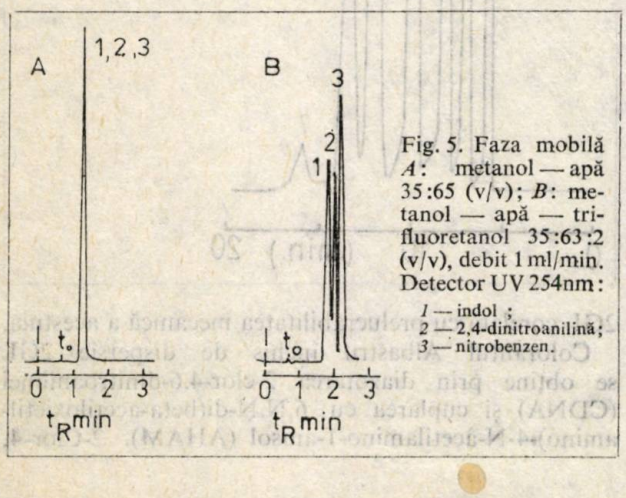


Fig. 5. Faza mobilă *A*: metanol — apă 35:65 (v/v); *B*: metanol — apă — trifluoretanol 35:63:2 (v/v), debit 1 ml/min. Detector UV 254nm:
1 — indol;
2 — 2,4-dinitroanilină;
3 — nitrobenzen.

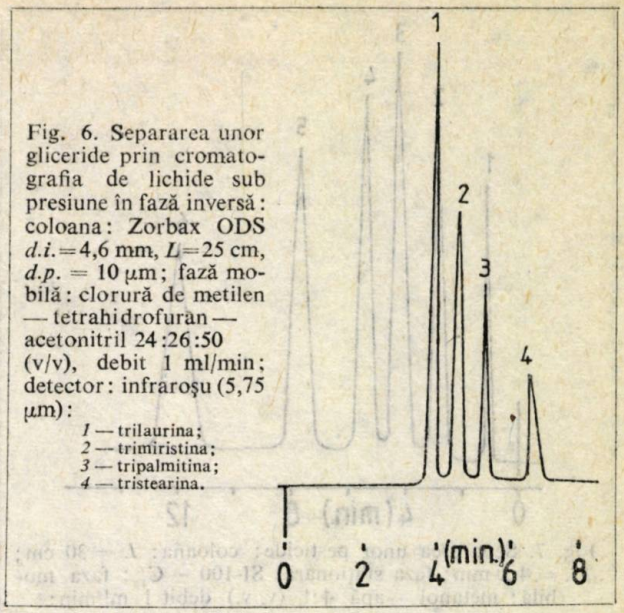


Fig. 6. Separarea unor gliceride prin cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă: coloana: Zorbax ODS $d.i.$ = 4,6 mm, L = 25 cm, $d.p.$ = 10 μm; fază mobilă: clorură de metilen — tetrahidrofuran — acetonitril 24:26:50 (v/v), debit 1 ml/min; detector: infraroșu (5,75 μm):
1 — trilaurina;
2 — trimiristina;
3 — tripalmitina;
4 — tristearina.

În cromatografia de gaze pentru obținerea unei separări selective se schimbă faza staționară (faza mobilă fiind practic inactivă), cromatografia de lichide în fază inversă constituind un fel de imagine în oglindă a acesteia. Faza mobilă devine un partener activ în procesul de separare, faza staționară fiind relativ pasivă (analog fazei mobile din cromatografia de gaze).

Desigur nu trebuie înțeles că eforturile pentru sinteza unor umpluturi noi cu diverse grupări funcționale capabile de interacțiuni selective nu sînt utile și importante, dar pentru practicianul cromatografist întotdeauna va fi mai ușor să modifice compoziția fazei mobile decît să facă o sinteză nouă de fază staționară.

Revenind la valorile x_μ, x_a, x_d ale metanolului, acetonitrilului și tetrahidrofuranului se poate constata că ele nu diferă într-o măsură foarte mare, astfel că nu întotdeauna pentru realizarea unei separări selective, amestecurile lor cu apa constituie cea mai bună alegere a fazei mobile. Separări de mare selectivitate se pot obține uneori în sisteme ternare de solvenți. Acest lucru este ilustrat în figura 5 unde se poate observa că un amestec de metanol—apă 35:65 (v/v) nu separă nitrobenzenul, indolul și 2,4 dinitroanilina, dar un adaos de 2% (v/v) de trifluoretanol contribuie la diferențierea compușilor bazici (indolul și 2,4-dinitroanilina) de nitrobenzen [21].

Aceasta a făcut ca partea de pompare a aparaturii cromatografice să evolueze în așa fel încît să permită folosirea a trei sau chiar patru eluenți diferiți atît izocratic cît și în sistemul cu gradient de eluent. Legat de utilizarea a diferite sisteme de solvenți, trebuie să se sublinieze, necesitatea folosirii uneori în cromatografia în fază inversă a unor solvenți neapoși, îndeosebi în cazul compușilor lipofili.

În acest caz rolul de nesolvent al apei este luat de alcoolul metilic sau acetonitril, solventul fiind de obicei tetrahidrofuranul sau clorura de metilen.

În figura 6 se prezintă separarea unor gliceride prin cromatografie în fază inversă folosind ca solvenți

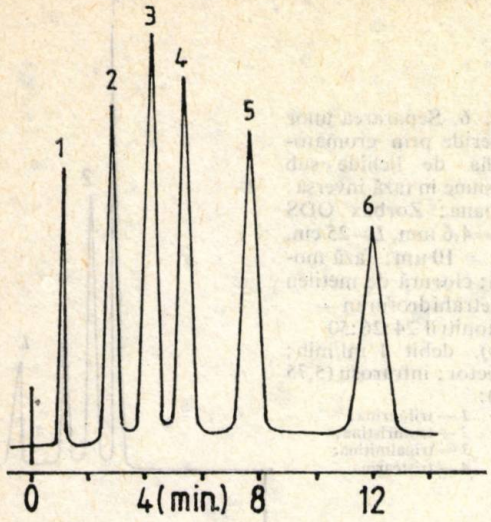


Fig. 7. Separarea unor pesticide: coloana: $L = 30$ cm; $d.i. = 4{,}2$ mm; faza staţionară: SI-100 – C_{18}; faza mobilă: metanol — apă 4:1 (v./v.) debit 1 ml/min:
1 — dimetoat; *2* — lindan; *3* — metoxiclor; *4* — endrin; *5* — heptaclor; *6* — aldrin.

un amestec de clorură de metilen, tetrahidrofuran şi acetonitril 24 : 26 : 50 (v./v.), folosind un detector infraroşu la 5,75 μm [22].

De remarcat cît de simplu se execută această analiză în acest sistem comparativ cu metoda uzuală gaz-cromatografică care necesită hidroliza cu formare de acizi liberi şi apoi derivatizare cu transformare în esteri metilici.

În general cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă constituie o excelentă tehnică de separare atît a compuşilor nepolari sau slab polari [23] cît şi a celor foarte polari [24].

Această tehnică este complementară cromatografiei lichid—lichid convenţionale şi cromatografiei lichid—solid şi este extrem de utilă pentru analiza compuşilor foarte uşor solubili în alcani pentru a putea fi separaţi prin aceste metode care utilizează faze staţionare polare.

Dintre primele aplicaţii ale cromatografiei de lichide în fază inversă se poate menţiona separarea hidrocarburilor aromatice [25—27] fenolilor [28], esterilor acizilor ftalici [29], acizilor carboxilici [30], pesticidelor [31—33], complecşilor metalici [34] compuşilor heterociclici cu masă moleculară mare [35] etc.

Un articol de ansamblu legat de diferitele aplicaţii în biochimie este dat în [36].

În figurile 7—8 sînt prezentate separările obţinute prin această metodă în cazul unor pesticide şi chinone [14].

Separarea unor acizi organici şi aminoacizi aromatici este prezentată în figurile 9 şi 10 [10].

Dintre preocupările autorilor legate de aplicaţiile analitice ale cromatografiei de lichide în fază inversă se poate menţiona studiul efectuat în legătură cu determinarea purităţii coloranţilor de dispersie fabricaţi la Uzina „COLOROM" — Codlea. S-a demonstrat utilitatea acestei tehnici pentru determinarea precisă a purităţii coloranţilor de dispersie, determinările fiind efectuate în sisteme de solvenţi uzuali metanol—apă, acetonitril—apă.

O problemă mai interesantă a fost determinarea purităţii colorantului Albastru închis de dispersie

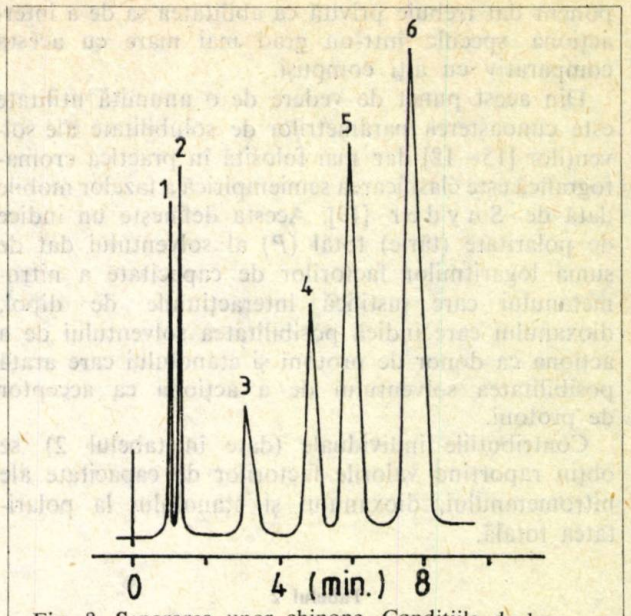


Fig. 8. Separarea unor chinone. Condiţiile de lucru ca în figura 7:
1 — *p*-chinonă; *2* — naftochinonă; *3* — antrachinonă; *4* — 2-metilantrachinonă; *5* — 2-etilantrachinonă; *6* — 2-terţbutilantrachinonă.

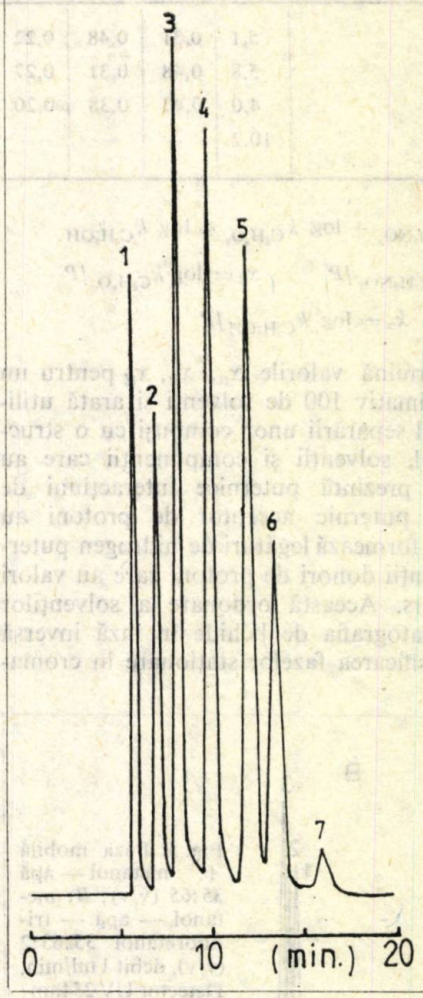


Fig. 9. Separarea unor acizi organici: coloana: $L = 25$ cm; $d.i. = 4{,}6$ mm; faza staţionară: Partisil — ODS; faza mobilă: 30% acetonitril — 70% tampon fosfat 0,05 M, $pH = 2{,}7$, debit 1 ml/min, detector UV 254 nm;
1—acid benzoic; *2*—acid metilbenzoic; *3*—acid cinamic; *4*—acid 4-brombenzoic; *5* — acid 2-clorcinamic; *6* — acid 4-clorcinamic; *7* — acid 2,6-diclorcinamic.

2GL corelată cu prelucrabilitatea mecanică a acestuia.

Colorantul Albastru închis de dispersie 2GL se obţine prin diazotarea 2-clor-4,6-dinitroanilinei (CDNA) şi cuplarea cu 6,N,N-di(beta-acetiloxietilamino)-4-N-acetilamino-1-anisol (AHAM). 2-Clor-4,

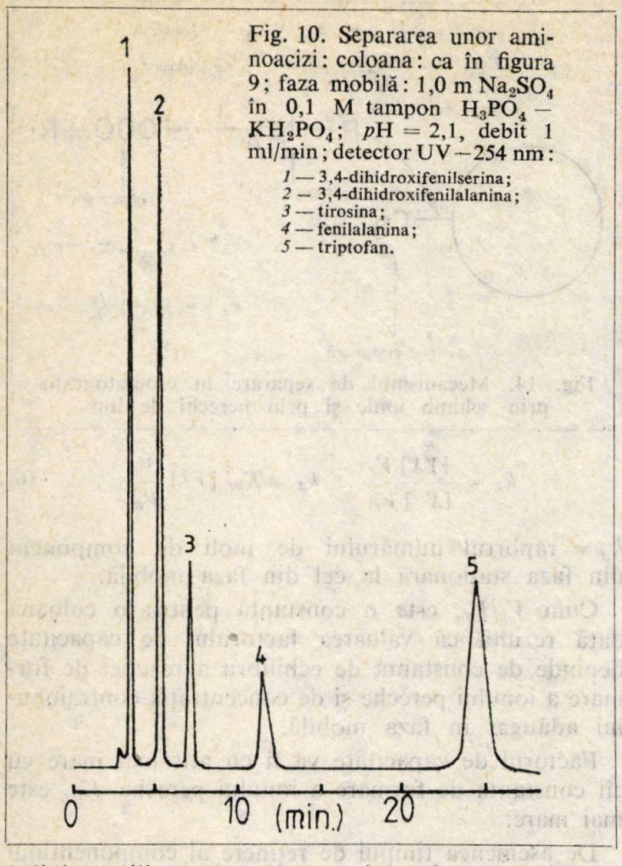


Fig. 10. Separarea unor aminoacizi: coloana: ca în figura 9; faza mobilă: 1,0 m Na_2SO_4 în 0,1 M tampon H_3PO_4 — KH_2PO_4; *p*H = 2,1, debit 1 ml/min; detector UV — 254 nm:
1 — 3,4-dihidroxifenilserina;
2 — 3,4-dihidroxifenilalanina;
3 — tirosina;
4 — fenilalanina;
5 — triptofan.

6-dinitroanilina poate avea ca impuritate 2,4-dinitroanilina (DNA), iar AHAM-ul obținut prin acetilarea 6-N,N-di(beta-hidroxietil) amino-4-N-acetilamino-1-anisol poate avea ca impuritate produsul monoacetilat.

Aplicînd metoda cromatografiei de lichide în fază inversă s-a obținut separarea atît a colorantului (Albastru închis de dispersie 2GL) de intermediarii de bază, cît și a impurităților din intermediari și a coloranților parazitari ce pot lua naștere în urma reacției de sinteză (fig. 11).

Studiul analitic întreprins de către autori a putut stabili cu precizie condițiile de puritate pe care trebuie să le îndeplinească intermediarii, ca și condițiile optime de sinteză, în vederea obținerii unui colorant cu bune proprietăți tinctoriale și o prelucrabilitate mecanică corespunzătoare.

Într-un alt studiu analitic s-a urmărit separarea și dozarea fenolului, bisfenolului, difenil carbonatului și a oligomerilor formați în prima fază de sinteză a policarbonatului de bisfenol A.

Se subliniază faptul că dozarea și identificarea acestor compuși dă informații extrem de importante asupra mersului reacției în vederea obținerii policarbonatului final.

Separarea acestui amestec s-a făcut tot prin tehnica cromatografiei în fază inversă utilizînd un gradient de eluent (acetonitril în apă) la un debit de 3 ml/min (fig. 12). De subliniat dificultatea legată de determinarea bisfenolului A, care în condițiile analizei gaz—cromatografice suferă o descompunere catalitică la temperaturi ridicate [37].

Sistemul de gradient utilizat este dat în figura 13.

În afară de aceste studii s-au efectuat separări de pesticide, compuși polietoxilați etc., cromato-

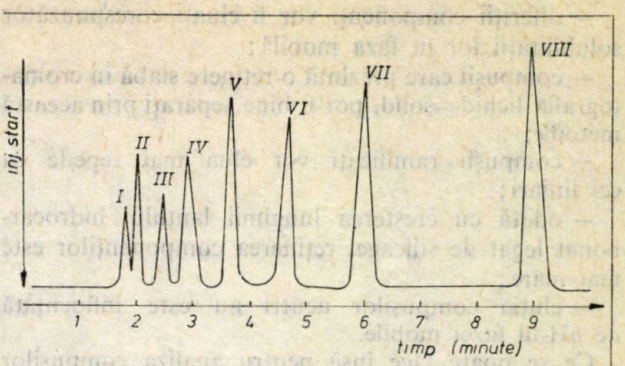


Fig. 11. Separarea compușilor ce rezultă la sinteza colorantului Albastru închis de dispersie 2GL: faza mobilă: acetonitril — apă 50:50 (v/v); debit 2,5 ml/min; coloană: Lichrosorb RP-8; *d.p.* = 10 μm; *L* = 25 cm; *d.i.* = 4,6 mm;
1 — AHAM monoacetilat; *2* — AHAM; *3* — DNA; *4* — CDNA; *5* — *7* — coloranți parazitari; *8* — Albastru închis de dispersie 2GL.

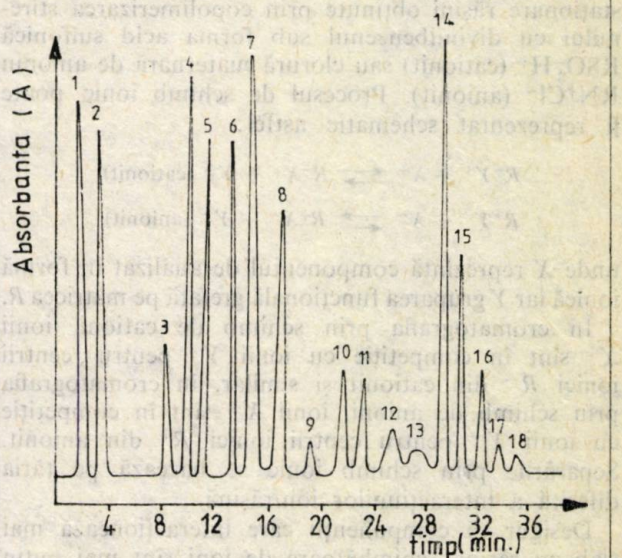
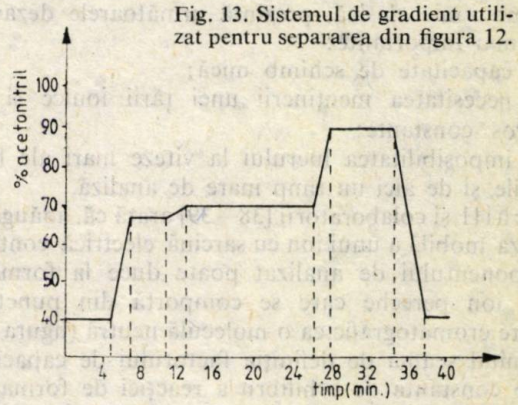


Fig. 12. Separarea fenolului, bisfenolului, difenilcarbonatului și a oligomerilor formați în prima fază de sinteză a policarbonatului de bisfenol A: coloana: ca în figura11; faza mobilă: gradient acetonitril în apă (fig. 13); debit 3 ml/min:
1 — fenol; *2* — bisfenol A; *3* — difenilcarbonat; *4* — 6—18 — componenți neidentificați; *5* — difenilcarbonat de bisfenol A.

Fig. 13. Sistemul de gradient utilizat pentru separarea din figura 12.



grafia în fază inversă avînd așa cum s-a mai menționat un cîmp extrem de larg de aplicabilitate.

În general în aplicarea în scopuri analitice a cromatografiei în fază inversă practicianul cromatografist poate să țină seama de următoarele reguli:

— diferiţii componenţi vor fi eluaţi corespunzător solubilităţii lor în faza mobilă;

— compuşii care prezintă o reţinere slabă în cromatografia lichid—solid, pot fi bine separaţi prin această metodă;

— compuşii ramificaţi vor elua mai repede ca cei liniari;

— odată cu creşterea lungimii lanţului hidrocarbonat legat de silicagel reţinerea componenţilor este mai mare;

— eluţia compuşilor neutri nu este influenţată de *p*H-ul fazei mobile.

Ce se poate face însă pentru analiza compuşilor ionici sau ionizabili a căror separare nu poate fi controlată prin modificarea *p*H-ului fazei mobile?

Pînă nu de mult cea mai utilizată metodă pentru analiza unor astfel de compuşi o constituia cromatografia prin schimb ionic clasică care folosea ca faze staţionare răşini obţinute prin copolimerizarea stirenului cu divinilbenzenul sub forma acid sulfonică $RSO_3^-H^+$ (cationit) sau clorură cuaternară de amoniu RN^+Cl^- (anionit). Procesul de schimb ionic poate fi reprezentat schematic astfel:

$$R^-Y^+ + X^+ \rightleftharpoons R^-X^+ + Y^+ \text{ (cationit)}$$

$$R^+Y^- + X^- \rightleftharpoons R^+X^- + Y^- \text{ (anionit)}$$

unde X reprezintă componentul de analizat în formă ionică iar Y gruparea funcţională grefată pe matricea R.

În cromatografia prin schimb de cationi, ionii X^+ sînt în competiţie cu ionii Y^+ pentru centrii ionici R^- din cationit şi similar, în cromatografia prin schimb de anioni, ionii X^- sînt în competiţie cu ionii Y^- pentru centrii ionici R^+ din anionit. Separările prin schimb ionic se bazează pe tăria diferită a interacţiunilor ion/răşină.

Desigur că componenţii care interacţionează mai slab cu răşina schimbătoare de ioni sînt mai puţin reţinuţi şi vor elua repede din coloană, pe cînd componenţii care interacţionează mai puternic sînt reţinuţi mai mult şi vor elua mai greu din coloana cromatografică.

Pe lîngă dificultăţile legate de sinteza unor astfel de răşini schimbătoare de ioni, cromatografia prin schimb ionic clasică, prezintă următoarele dezavantaje mai importante:

— capacitate de schimb mică;

— necesitatea menţinerii unei ţării ionice şi *p*H riguros constante;

— imposibilitatea lucrului la viteze mari ale fazei mobile şi de aici un timp mare de analiză.

Schill şi colaboratorii [38—39] arată că, adăugarea în faza mobilă a unui ion cu sarcină electrică contrară componentului de analizat poate duce la formarea unui ion pereche care se comportă din punct de vedere cromatografic ca o moleculă neutră (figura 14).

Ţinînd seama de definiţia factorului de capacitate şi de constanta de echilibru a reacţiei de formare a ionului pereche, se obţine relaţia simplă (6):

$$\underset{\text{contraion}}{Y^+} + \underset{\text{component}}{X^-} \rightleftharpoons \underset{\text{ion pereche}}{(YX)}$$

$$K = \frac{[YX]}{[Y^+][X^-]} \quad \text{sau} \quad \frac{[YX]}{[X^-]} = K[Y^+]$$

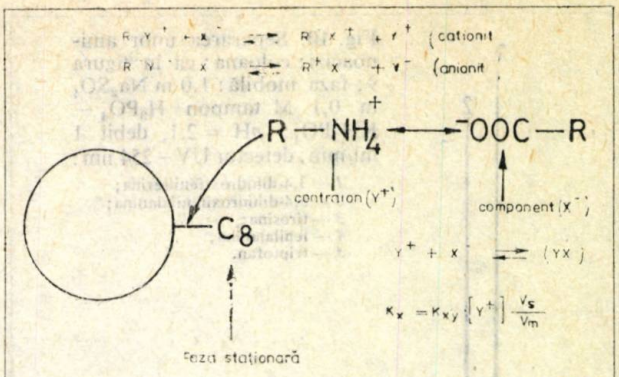


Fig. 14. Mecanismul de separare în cromatografia prin schimb ionic şi prin perechi de ioni.

$$k_x = \frac{[YX]\,V_s}{[X^-]\,V_m} \qquad k_x = K_{yx}\,[Y^+]\,\frac{V_s}{V_m} \qquad (6)$$

k_x = raportul numărului de moli de component din faza staţionară la cel din faza mobilă.

Cum V_s/V_m este o constantă pentru o coloană dată rezultă că valoarea factorului de capacitate depinde de constanta de echilibru a reacţiei de formare a ionului pereche şi de concentraţia contraionului adăugat în faza mobilă.

Factorul de capacitate va fi cu atît mai mare cu cît constanta de formare a ionului pereche K_{yx} este mai mare.

De asemenea timpul de reţinere al componentului va creşte cu concentraţia contraionului $[Y^+]$ pînă la o anumită limită cînd toate moleculele componentului vor fi sub formă de ioni pereche.

Deşi procesul de formare a acestor ioni pereche propus este extrem de simplu, trebuie totuşi să se arate că s-au avansat şi alte păreri în legătură cu mecanismul de separare şi interacţiune în acest tip de cromatografie.

Astfel o altă ipoteză care s-a propus este aceea că ionii lipofili alchil nepereche sînt adsorbiţi pe suprafaţa fazei staţionare care se comportă în acest caz ca un schimbător de ioni, procesul de separare avînd loc conform mecanismului de schimb ionic clasic [40—43].

Mai recent [44—45] este susţinut un aşa-numit „model de interacţiune ionică" conform căruia ionii lipofili nepereche sînt adsorbiţi pe suprafaţa fazei staţionare alcătuind un prim strat electric care favorizează formarea unui al doilea strat electric cu ionii de semn contrar aflat în soluţie.

Această ipoteză susţine deci formarea unui strat dublu electric, ionii adsorbiţi se află într-o stare de echilibru dinamic între faza mobilă şi faza staţionară, reţinerea componenţilor fiind în principal funcţie de interacţiuni de tip columbian.

Toate aceste ipoteze recunosc totuşi că *p*H-ul fazei mobile constituie un parametru foarte important deoarece determină concentraţia formei ionice a compuşilor din soluţie.

Un ghid cu totul general în selectarea şi efectele pe care le are acesta asupra componenţilor este dat în tabelul 3 [46]:

Tabelul 3

Tipul componentului	Exemplu	*p*H	Discuţii
Acizi tari ($pK_a<2$)	coloranţi sulfonici	2—7,4	componenţi ionizaţi *p*H în funcţie de prezenţa altor compuşi
Acizi slabi ($pK_a>2$)	ac. carboxilici aminoacizi	6—7,4	componenţi ionizaţi reţinerea funcţie de natura ionului pereche
		2—5	componenţi neionizaţi reţinerea funcţie de natura componentului
Baze tari ($pK_a>8$)	amine cuaternare	2—8	componenţi ionizaţi similar acizi tari
Baze slabe ($pK_a<8$)	catecholamine	6—7,4	componenţi neionizaţi reţinerea în funcţie de natura componentului
		2—5	componenţi ionizaţi reţinerea depinde de natura ionului pereche

Controlul *p*H-ului este efectuat cu ajutorul soluţiilor tampon. Cele mai folosite sînt date în tabelul 4.

Tabelul 4

Soluţii tampon	Domeniul de *p*H
$H_3PO_4/KH_2PO_4/K_2HPO_4/KOH$	2—12
CH_3COOH/CH_3COONa	3—6
$CH_3COOH/CH_3COONH_4/NH_4OH$	5—9
$H_3BO_3/Na_3BO_3/NaOH$	7—11

În tabelul 5 sînt trecute principalele tipuri de contraioni utilizaţi în analiza compuşilor ionici.

Tabelul 5

Contraion	Aplicaţii
Amine cuaternare: ioni de tetrametil, tetrabutil, palmitil trimetilamoniu	Acizi tari şi slabi Coloranţi sulfonici Acizi carboxilici
Amine terţiare: trioctilamina	Sulfonaţi
Acizi sulfonici: acid metan sau heptan sulfonic	Baze tari şi slabe Săruri de benzalconiu Catecholamine
Sulfaţi de alchil: sulfat de lauril	Baze tari şi slabe Săruri de benzalconiu Catecholamine

În alegerea unui anumit tip de contraion trebuie să se ţină seama de anumiţi factori. Astfel contraionul trebuie să fie solubil în solventul organic (dacă nu este solubil se înfundă coloana sau liniile de conexiune. Din acest punct de vedere cea mai indicată fază mobilă o constituie amestecul de metanol—apă.

Aminele cuaternare utilizate ca contraioni sînt accesibile în general sub formă de cloruri sau bromuri, solubilitatea lor fiind mult mai bună în metanol comparativ cu acetonitrilul.

O comportare asemănătoare în general, o prezintă şi compuşii sulfonici sau sulfaţii cu excepţia sulfatului de lauril a cărui solubilitate este mai bună în acetonitril decît în metanol. Se înţelege că un control al solubilităţii în solventul organic trebuie făcut şi pentru amestecul tampon utilizat pentru controlul *p*H-ului fazei mobile. Natura hidrofobă a contraionului folosit poate avea un rol important în separare.

În general creşterea lungimii lanţului alchil va duce la o mărire corespunzătoare a factorului de capacitate pentru un component dat.

Concentraţia optimă a contraionului va depinde de tăria (constanta de formare) a ionului pereche.

În general pentru contraionii mari această concentraţie este de pînă în 0,01 M, iar pentru cei cu lanţ alchilic mai mic de pînă în 0,1 M.

Cromatografia de lichide sub presiune prin perechi de ioni poate fi considerată practic asemănătoare cu cromatografia în fază inversă, eluţia componenţilor avînd loc în ordinea descreşterii polarităţii „ionului pereche".

Diferite aplicaţii ale acestei metode la separarea unor compuşi ionici acizi şi bazici sînt date în [47—52].

În figura 15 este prezentată separarea unor intermediari sulfonici (acizi aminonaftalensulfonici) folosiţi în sinteza unor coloranţi. De remarcat separarea izomerilor de poziţie prin această metodă unde s-a folosit ca fază mobilă un amestec apă—propanol 5:2 (v/v), iar ca contraion, ionul de cetiltrimetilamoniu. Aceleaşi condiţii de lucru au permis separarea unor acizi hidroxinaftalensulfonici (fig. 16) [47].

Se consideră că faţă de metoda cromatografiei prin schimb ionic clasică, cromatografia în fază inversă prin perechi de ioni este o tehnică mai simplă şi mai elegantă deoarece permite practicianului cromatografist un plus de posibilităţi pentru optimizarea procesului de separare.

Avînd în vedere cele expuse, o selectare a condiţiilor de lucru pentru o investigaţie iniţială prin metoda cromatografiei de lichide în fază inversă şi prin perechi de ioni poate fi făcută ţinînd seama de schema dată în figura 17.

În încheiere se consideră necesar a fi prezentate anumite măsuri de securitate de care trebuie să se ţină seama cînd se lucrează cu solvenţi uneori atît de diferiţi ca în cromatografia de lichide. Din acest punct de vedere o comisie de pe lîngă Ministerul

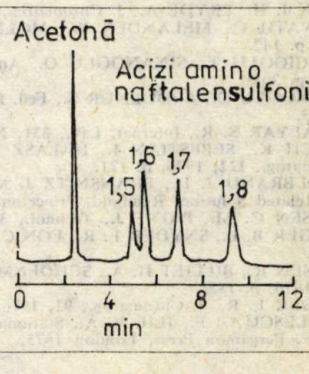
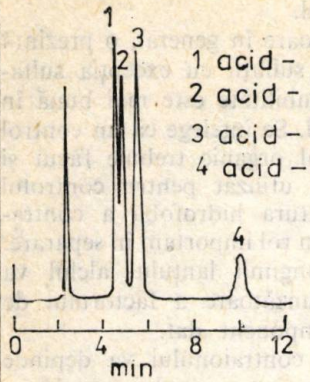


Fig. 15. Separarea unor acizi aminonaftalensulfonici.

Condiţii de lucru: coloana: oţel inox, $L = 12$ cm; $a.i. = 5$ mm; $a.p = 5\mu m$; faza staţionară: Silicagel SAS (Wolfson Unit); faza mobilă: apă — propanol 5:2 (v/v) cu 1% cetrimidă (bromură de cetiltrimetilamoniu); debit 1 ml/min.



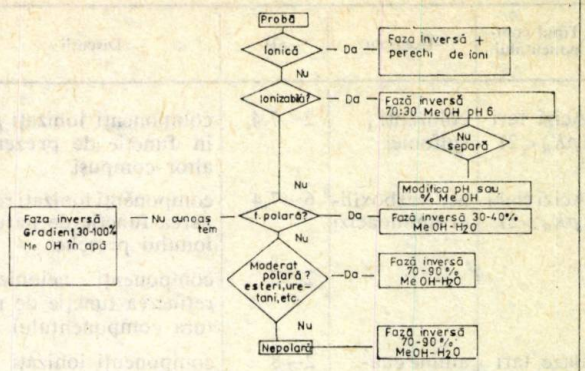
←

Fig. 16. Separarea unor acizi hidroxinaftalensulfonici.

condiții de lucru.
coloana: oțet inox, $L = 12$ cm; $d.i. = mm$; $d.p. = 5$ µm; faza staționară: Silicagel SAS (Wolfson Unit); faza mobilă: apă – propanol 5:2 (v/v) cu 1% cetrimidă (bromură de cetiltrimetilamoniu), debit 1 ml/min.

→

Fig. 17. Selectarea condițiilor de lucru pentru o investigație inițială în cromatografia de lichide subpresiune în fază inversă și prin perechi de ioni.



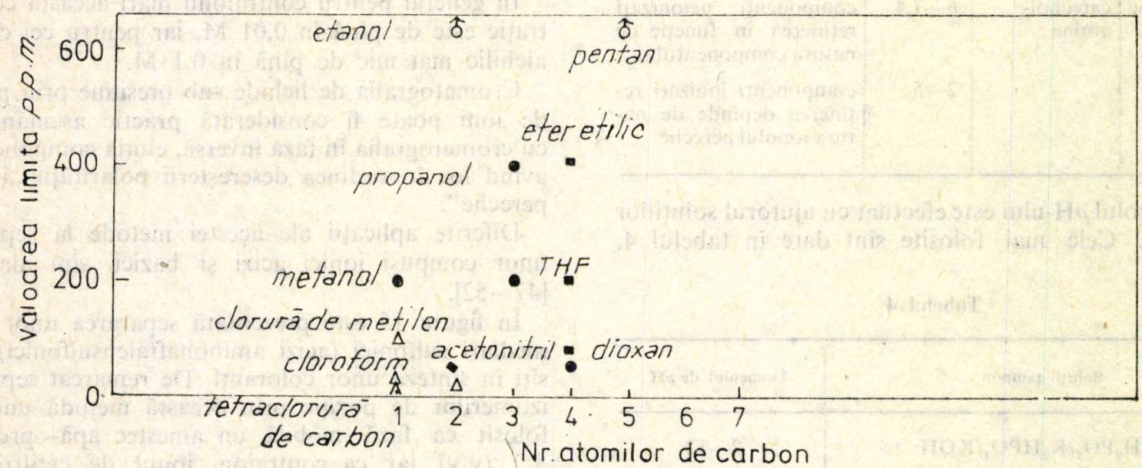


Fig. 18. Valori-limită admisibile pentru anumiți solvenți utilizați în cromatografia de lichide sub presiune în fază inversă și prin perechi de ioni.

Sănătății a S.U.A. a stabilit valori limită admisibile pentru o largă gamă de solvenți.

Aceste valori limită pentru cîțiva solvenți mai mult folosiți în cromatografia în fază inversă și prin perechi de ioni sînt date în figura 18.

Desigur, este de preferat lucrul cu solvenți de o mai scăzută toxicitate, dar acolo unde acest lucru nu este posibil vor trebui luate măsurile ce se impun.

Bibliografie

1. BEREZKIN, V. G., CHERNYSHEVA T. YU., J. Chromatog., **141**, nr. 3, 1977, p. 241.
2. HORVATH, C., Trends în anal. chem., **1**, 1981, p. 6.
3. HOWARD G. A., MARTIN A. J. P., Biochem. J., **26**, 1950, p. 539.
4. HALASZ I., SEBESTIAN I., Angew. Chem., **8**, 1969, p. 453.
5. PRYDE A., J. Chrom. Sci., **12**, 1974, p. 486.
6. COLIN H., GUIOCHON G., J. Chromatog., **137**, 1977, p. 19.
7. KARCH K., SEBESTIAN I., HALASZ S., J. Chromatog., **122**, 1976, p. 3.
8. LOCKE, D. C., SCHMERMUND; J. T., BAUNER, B., Anal. Chem. **44**. 1972, p. 90.
9. KNOX J. H., PRYDE A., J. Chromatog., **112**, 1975, p. 171.
10. HORVATH C., MELANDER W., MOLNAR I., Anal. Chem., **49**, 1977, p. 142.
11. HALICIOGLU T., SINANOGLU O., Ann. N. Y. Acad. Sci., **158**, 1969, p. 308
12. SINANOGLU O., ABDULNUR S., Fed. Proc., **243**, (part. III), 1965, 12—13.
13. BAKALYAR S. R., Internat. Lab., **831**, Nov/Dec. 1978.
14. KARCH K., SEBESTIAN I., HALASZ I., ENGELHARDT H., J. Chromatog., **122**, 1976, p. 171.
15. HILDEBRAND J. H., PRANSNITZ J. M., SCOTT R. L., Regular and Related Solution, Reinhold, Princeton N. Y., 1970.
16. HANSEN C. M., PAINT J., Technol., **39**, 1976, p. 104.
17. KARGER B. L., SNYDER L. R., EON C., J. Chromatog., **125**, 1976, p. 71.
18. TIYSSEN R., BILLIET H. A., SCHOENMAKERS P., J. Chromatog., **122**, 1976, p. 185.
19. SNYDER L. R., J. Chromatog., **92**, 1976, p. 223.
20. BAIULESCU G. E., ILIE V. A., Stationary phases in gas chromatogrpahy, Pergamon Press, London 1975.
21. McCORMICK R. M., KARGER B. L., J. Chromatog., **199**, 1980, p. 259.
22. Nonaqueonus Reversed-Phase Chromatography DuPont Instruments LC Column Report, 1979, p. 7.
23. MAJORS R. E., Analusis, **10**, 1975, p. 549.
24. KIRKLAND J. J., Chromatography, **12**, 1975, p. 661.
25. KIRKLAND J. J., J. Chromatog. Sci., **9**, 1971, p. 206.
26. SMIDT J. A., HENRY R. A., WILLIAMS R. C., DIECKMAN J. R., J.Chromatog. Sci., **9**, 1971, p. 645.
27. SLEIGHT R. B., J. Chromatog., **83**, 1973, p. 31.
28. CALLMER K., EDHOLM L. E., SMIDT B. E. F., J. Chromatog., **136**, 1977, p. 45.
29. OTSUKI A., J. Chromatog., **133**, 1977, p. 402.
30. WINKLE W., Chromatographia. **10**, 1977, p. 13.
31. SIDWELL J. A., RUZICKA J. N. A., Analyst, **101**, 1976, p. 111.
32. BYAST T. H., J. Chromatog., **134**, 1977, p. 216.
33. BUSHWAY R. HANKS A., J. Chromatog., **134**, 1977, p. 210.
34. UDEN P. C., Anal. Lett., **8**, 1975, p. 795.
35. DONG M. LOCKE D. C. HOFFMANN D. J. Chromatog. Sci. **15**, 1977, p. 32.
36. KARGER B. L., GIESE R. W. Anal. Chem., **50**, 1978, p. 1 048 A.
37. SZAP P. KESSE I. KLAPP J. J. Liq. Chromatog. **1**, 1978, p. 89.
38. EKSBORG S. SCHILL G. Anal. Chem. **45**, 1973, p. 2 092.
39. EKSBORG S. LAGERSTROM P. O. MODIN R. SCHULL G. J. Chromatog., **83**, 1973, p. 99.
40. VAN DE VENNE J. L. M. HENDRIKS J. L. H. M. DEEDLER R. S. J. Chromatog., **167**, 1978, p. 1.
41. KRAAK J. C. JONKER K. M. HUBER J. F. K. J. Chromatog. **142**, 1977, p. 671.
42. HOFFMAN N. E. LIAV J. C. Anal. Chem., **49**, 1977, p. 2 231.
43. KISSINGER P. T. Anal. Chem., **49**, 1977, p. 883.
44. BIDLINGMEYER B. A., DEMING S. N. PRICE W. P., SACHOK B., PETRUSEK M. J. Chromatog., **186**, 1979, p. 419.
45. BIDLINGMEYER B. A. J. Chromatog. Sci., **18**, 1980, p. 525.
46. GLOOR R. JOHNSON E. L. J. Chromatog. Sci., **15**, 1977, p. 413.
47. KNOX J. H. LAIRD G. P. J. Chromatog., **122**, 1976, p. 122.
48. TOMLENSON E., JEFFERIES T. M. RILEY C. M. J. Chromatog., **159**, 1976, p. 315.
49. GLOOR R. JOHNSON E. L. J. Chromatog. Sci., **15**, 1977, p. 413.
50. FRANSSON B., WAHLUND K. G., JOHANSSON I. M. SCHILL G., J. Chromatog., **125**, 1976, p. 327.
51. TERVEIJ-GROEN C. P. KRAAK J. C. J. Chromatog., **138**, 1977, p. 245.
52. CROMMEN J. J. Chromatog., **193**, 1980, p. 225.

Intrat în redacție: 30.III.1984.

LIVIA MARTONY
ANA NIMARĂ
IULIANA EREMIA
TULIU SIMONESCU

Determinarea spectrofotometrică a borului din îngrăşăminte complexe cu microelemente

C.Z: 543.42.062:546.27:631.893

Metoda spectrofotometrică de determinare a borului cu acid carminic s-a adaptat la determinarea borului din îngrăşămintele complexe cu microelemente. Interferenţa NO_3^- şi P_2O_5 s-a înlăturat prin folosirea hidroxilaminei ca agent reducător. În aceste condiţii, borul poate fi determinat în intervalul de concentraţie 0,2—15 μg/cm³, cu o eroare de 2—3%.

The spectrophotometrical method for boron determination with carminic acid was adjusted to boron determination from complex fertilizers with microelements, the interference of NO_3^- and P_2O_5 was eliminated by using hydroxylamine as a reduction agent. In these conditions boron may be determined in the concentration range of 0.2—15μg/cm³, with an error of 2—3%.

Спектрофотометрический метод определения бора карминовой кислоэтой был адаптирован для определения бора в комплексных удобрениях с микроэлементами. Интерференцию NO_3^- и P_2O_5 предотвращали применением гидроксиламина в качестве восстановителя. В этих условиях бор может быть определен в интервале концентраций 0,2—15 μг/см³ с погрешностью 2—3%

Interesul pentru îngrăşămintele complexe cu bor, al căror efect s-a evidenţiat prin creşterea cantitativă şi calitativă a producţiei agricole, a dus la apariţia unui număr mare de metode analitice pentru determinarea acestui element. Cu toate acestea, puţine sînt metodele uşor accesibile şi precise pentru determinarea rapidă a borului în plante şi îngrăşăminte. Majoritatea acestor metode au la bază o reacţie de culoare cu un compus organic şi permit determinarea spectrofotometrică a borului în domeniul vizibil al spectrului. Astfel, pentru determinarea microcantităţilor de bor s-au încercat 1,1'-diantrimida [1], curcumina [2, 3] şi acidul carminic [4—6].

Metoda spectrofotometrică de determinare a borului prin complexare cu acid carminic este destul de bine studiată [4—6]. Se cunoaşte, de asemenea, că ionul NO_3^- interferă determinarea borului. Pentru a elimina interferenţa ionului de nitrat, Rosenfeld [4] îl reduce cu hidrazină, Lionnel [7] cu fenol, iar Ross şi White [8] cu un amestec de acid sulfuric şi formic.

Avînd în vedere că şi hidroxilamina în soluţie bazică prezintă proprietăţi reductoare, s-a încercat înlocuirea hidrazinei cu hidroxilamină, reactiv indigen.

În literatură nu este semnalată o metodă de determinare a borului din îngrăşămintele complexe cu microelemente, astfel încît în această lucrare s-a efectuat un studiu sistematic atît asupra interferenţei componenţilor majori ai îngrăşămintelor complexe, utilizînd ca agent reducător hidroxilamina, cît şi a Fe, Zn, Cu, Mn, Mo, care se pot găsi alături de bor în îngrăşămintele cu microelemente.

Ing. LIVIA MARTONY, dr. ing. ANA NIMARĂ, ing. IULIANA EREMIA şi ing. TULIU SIMONESCU, Centrul de Chimie — Timişoara.

Partea experimentală

Aparate: Spectrele de absorbţie au fost înregistrate cu ajutorul unui aparat Specord UV-VIS Karl Zeiss Jena.

Reactivi: acid sulfuric p.a. 97%; acid clorhidric p.a., 1 : 1; acid carminic, soluţie 0,05% în acid sulfuric 97%; hidroxilamină p.a., soluţie saturată; hidroxid de calciu p.a., soluţie saturată; acid boric — soluţie standard 0,1 mg/cm³, preparată prin dizolvarea a 0,5716 g acid boric p.a. în 1000 cm³ apă distilată.

Metoda de lucru: 0,2 g probă de îngrăşămînt mojarată astfel încît să treacă prin sita de 100 μ, care conţine circa 10—25 μg B, se dizolvă în 1—2 cm³ HCl 1 : 1; după dizolvarea probei, se adaugă 5 cm³ soluţie saturată de lapte de var şi 0,5—1 cm³ hidroxilamină, se evaporă la sec pe baie de apă, la 70°C. După răcire, reziduul se reia cu 5 cm³ acid sulfuric şi 5 cm³ acid carminic. După două ore de la amestecarea reactanţilor se măsoară absorbanţa soluţiei la $\lambda = 628$ nm într-o celulă de 1 cm.

Rezultate şi discuţii

Spectrul de absorbţie al compusului bor-acid carminic, măsurat faţă de o soluţie de fond fără

bor, prezintă un maxim bine definit al complexului bor—acid carminic la lungimea de undă de 628 nm, valoare la care acidul carminic, practic, nu absoarbe. Această lungime de undă a fost folosită, în continuare, pentru instituirea metodei spectrofotometrice de determinare a borului.

Intensitatea culorii complexului bor—acid carminic atinge un maxim după 2 ore de la amestecarea reactanților, apoi descreşte treptat.

Conținutul de apă din probe influențează, de asemenea, intensitatea culorii complexului. Din acest motiv, soluțiile apoase de bor extrase din îngrășământ se evaporă pe baie de apă la sec. În scopul prevenirii pierderii borului, se recomandă [5] adăugarea $Ca(OH)_2$.

Legea lui Lambert-Beer este respectată în domeniul de concentrație 0,2—15 $\mu g/cm^3$. Cantitatea de bor în funcție de absorbanță se calculează cu relația:

$$B\ (\mu g/cm^3) = -0{,}03 + 2{,}43\ A$$

unde A reprezintă absorbanța.

Efectul reducător al hidroxilaminei, comparativ cu hidrazina, la determinarea spectrofotometrică a borului cu acid carminic, în prezența microelementelor, se prezintă în tabelul 1, din care rezultă că înlocuirea hidrazinei cu hidroxilamină nu influențează determinarea borului în domeniul de concentrație studiat.

Tabelul 1

EFECTUL REDUCĂTOR AL HIDROXILAMINEI COMPARATIV CU HIDRAZINA LA DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A BORULUI CU ACID CARMINIC, ÎN PREZENȚA UNOR MICROELEMENTE

Bor adăugat, mg·l⁻¹	Bor determinat în prezența a NO_3^- = 80, P_2O_5 = 40, K_2O = 40, Fe = 1, Zn = 0,5, Cu = 0,5, Mn = 0,5 Mo = 0,5 mg·l⁻¹			
	cu hidroxilamină		cu hidrazină	
		eroare, %		eroare, %
1,00	1,00	—	1,00	—
2,00	2,01	+0,5	1,93	−0,35

Verificarea metodei spectrofotometrice de determinare a borului din îngrășăminte s-a făcut și prin comparație cu metoda spectroscopiei de absorbție atomică. În tabelul 2, sînt prezentate rezultatele acestui studiu.

Tabelul 2

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE BOR DIN MOSTRE DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE CU MICROELEMENTE

Proba	Valoarea găsită, % B/100 g NPK		Diferența între cele 2 metode
	prin metoda spectrofotometrică	prin metoda SAA	
1	0,133	0,138	0,005
2	0,127	0,129	0,002
3	0,130	0,130	—
4	0,116	0,111	0,005
5	0,103	0,105	0,002

Studii de interferență

În scopul cunoașterii interferențelor diferiților componenți ai îngrășămintelor complexe asupra determinării borului cu acid carminic, s-a cercetat influența atît a compușilor majori NO_3^-, P_2O_5 și K_2O în diferite concentrații, cît și a unor microelemente (Fe, Cu, Zn, Mn și Mo). Aceste studii de interferență s-au făcut în absența și în prezența hidroxilaminei.

Tabelul 3

EFECTUL IONULUI DE AZOTAT DE DIFERITE CONCENTRAȚII ASUPRA DETERMINĂRII BORULUI CU ACID CARMINIC. BOR ADĂUGAT 2,00 mg·l⁻¹

Conc. NO_3^-, mg·l⁻¹ / Bor găsit, mg·l⁻¹	0	40	80	160
Fără hidroxilamină	1,96	—	2,78	2,86
Cu hidroxilamină	1,98	1,96	1,99	2,06

Din tabelul 3 rezultă că hidroxilamina elimină interferențele ionului de azotat.

Efectul P_2O_5 în diferite concentrații asupra determinării borului cu acid carminic se prezintă în tabelul 4.

Tabelul 4

EFECTUL P_2O_5 DE DIFERITE CONCENTRAȚII ASUPRA DETERMINĂRII BORULUI CU ACID CARMINIC. BOR ADĂUGAT 2,00 mg·l⁻¹

Conc. P_2O_5, mg·l⁻¹ / Bor găsit, mg·l⁻¹	0	40	80
Fără hidroxilamină	2,03	2,48	2,92
Cu hidroxilamină	2,04	2,02	2,03

Din tabelul 4, reiese că P_2O_5 influențează determinarea în același sens ca și NO_3^-, adăugarea hidroxilaminei anulează, însă, și această interferență. Efectul K_2O de diferite concentrații asupra determinării borului se prezintă în tabelul 5.

Tabelul 5

EFECTUL K_2O ÎN DIFERITE CONCENTRAȚII ASUPRA DETERMINĂRII BORULUI CU ACID CARMINIC. BOR ADĂUGAT 2,00 mg·l⁻¹

Conc. K_2O, mg·l⁻¹ / Bor găsit, mg·l⁻¹	0	40	80
Fără hidroxilamină	2,03	2,06	2,08
Cu hidroxilamină	2,03	2,04	2,02

Examinarea tabelului 5 duce la concluzia că, dintre componenţii majori ai îngrăşămintelor, K_2O este singurul care nu influenţează în nici un sens determinarea borului.

Concluzii

Pentru cunoaşterea factorilor care interferă determinarea spectrofotometrică a borului cu acid carminic din îngrăşăminte, s-a făcut un studiu sistematic al influenţei componenţilor majori şi al microelementelor prezente în îngrăşămintele complexe. Astfel, s-a observat că atît NO_3^-, cît şi P_2O_5 interferă determinarea borului, efect care se evită prin tratarea probelor cu hidroxilamină. Microelementele Fe, Mn, Zn, Cu, Mo prezente în îngrăşămintele cu microelemente nu interferă determinarea borului.

Metoda de determinare a borului prin complexare cu acid carminic în prezenţa hidroxilaminei permite determinarea borului din îngrăşăminte complexe cu microelemente în domeniul 0,2—15 $\mu g/cm^3$, conţinut uzual în îngrăşămintele cu microelemente, cu o eroare de 2—3%.

Bibliografie

1. GOULDEN, P. D. şi KAKAR, Y. P., Wat. Res., **10**, 1976, p. 491.
2. WIKNER, BO, şi UPPSTRÖM, L. Commun. in Soil Science and Plant Analysis, **11**, nr. 1, 1980, p. 105.
3. GOLDMAN, E. şi TARORNINA, S., J. Am Wat. Wks, Ass., **67**, nr. 14, 1975.
4. ROSENFELD, H. I. şi SELMER-OLSEN, A. R. Analyst, **104**, 1979, p. 983.
5. SAMSONI, Z. şi SZELECZLY, A., Mikrochimica Acta (Wien), I, 1980, p. 445.
6. OGNER, G., Analyst, **108**, 1980, p. 916.
7. LIONNEL, L. J., Analyst, **95**, 1970, p. 194.
8. ROSS, W. Y. şi WHITE, J. S. Talanta, **3**, 1960, p. 311.

Intrat în redacţie: 14.II.1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. F. Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements. Supplement Volume 1. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică. F. Compuşi perfluorohalogenoorganici ai elementelor din grupele principale.** Volum suplimentar 1. Springer Verlag, Berlin, **1984**.

Compuşii perfluorohalogenoorganici ai elementelor au constituit obiectul a nouă volume publicate în cadrul tratatului Gmelin între 1973 şi 1981. Abia încheiată această serie, a devenit necesară publicarea unor volume suplimentare, care să aducă la zi tematica tratată în primele volume, de la a căror apariţie au trecut mai mulţi ani. În această perioadă, chimia derivaţilor fluoroorganici, în general, a cunoscut o dezvoltare susţinută şi neîntreruptă, iar derivaţii organici ai elementelor s-au situat mereu în centrul atenţiei. Cum prezenţa fluorului în gruparea organică măreşte sensibil stabilitatea compuşilor organometalici şi organometaloidici, interesul pentru asemenea derivaţi a fost mereu viu, rezultînd de aici numeroase cercetări, a căror sinteză se prezintă în volumele tratatului Gmelin.

Se prevede publicarea a trei suplimente consacrate derivaţilor elementelor din grupele principale; primul este cel recenzat aici şi cuprinde compuşii elementelor din grupele I — V, precum şi derivaţii sulfului divalent. Al doilea supliment va trata restul de compuşi ai sulfului (tetravalent şi hexavalent) iar volumul al treilea va cuprinde compuşii azotului.

Primul capitol cuprinde compuşii metalelor alcaline, dintre care cei ai litiului sînt mult folosiţi ca intermediari în sinteza organică şi metalorganică. Prezenţa simultană în aceeaşi moleculă a fluorului şi a unui metal alcalin, ambii legaţi de carbon, impune folosirea unor temperaturi scăzute pentru a evita reacţia de eliminare a fluorurii de litiu. De exemplu, derivatul $F_2C{=}CFLi$ (trifluorovinillitiu) trebuie preparat la temperatura de −135°C. De obicei, aceşti compuşi se prepară şi se folosesc imediat, fără izolare, permiţînd introducerea grupărilor organice perhalogenate în diverse molecule. De o atenţie deosebită s-a bucurat pentafluorofenillitiul, C_6F_5Li, mult utilizat ca intermediar în sinteza derivaţilor perfluoroaromatici.

Capitolul al 2-lea este consacrat derivaţilor magneziului, aproape unicul element din grupa a II-a (în afară de calciu), pentru care se cunosc derivaţi perfluorohalogenoorganici. Şi derivaţii organomagnezieni cu grupări organice halogenate servesc drept intermediari în sinteza organică şi metalorganică, sînt reactivi şi necesită temperaturi joase pentru preparare şi mînuire. Reacţiile lor sînt tipice pentru compuşii organomagnezieni şi au fost mult exploatate în sinteză.

Elementele grupei a III-a principale formează toate compuşi perfluorohalogenoorganici. Se pare că derivaţii borului au fost cel mai intens studiaţi, dar şi cei ai taliului au reţinut atenţia, în ultimul timp. Aceste combinaţii sînt prezentate în capitolul al 3-lea al volumului.

Capitolul al 4-lea tratează derivaţii elementelor din grupa a IV-a: siliciu, germaniu, staniu, plumb. Dintre acestea, siliciul şi germaniul s-au bucurat de mai mult interes. Astfel, au fost sintetizaţi numeroşi derivaţi noi şi au fost cercetaţi intens prin mijloace fizico-chimice.

Capitolul al 5-lea al volumului este consacrat derivaţilor elementelor din grupa a V-a. Este surprinzător numărul mare de pagini ocupate de derivaţii fosforului, ceea ce dovedeşte o activitate intensă în acest domeniu. Oarecare interes s-a manifestat şi pentru derivaţii arsenului, dar mult mai puţin pentru cei ai stibiului şi bismutului. Între compuşii fosforului, se remarcă derivaţii ciclofosfinici $(R_FP)_n$ (unde R_F este radicalul organic fluorurat, iar $n = 4, 5, 6$), derivaţii heterociclurilor organice cu fosfor ca heteroatom, fosfinoxizii ca $OP(C_6F_5)_3$, acizii fluoroorganofosforici şi derivaţii lor, halogenurile organofosforice fluorurate în substituentul organic, derivaţii fosfor—sulf şi alte clase. Datorită prezenţei simultane a fosforului şi fluorului în moleculă şi cuplărilor spin—spin, spectrele RMN ale compuşilor fluoroorganofosforici sînt interesante.

Capitolul al 6-lea începe descrierea compuşilor perfluorohalogenoorganici ai sulfului, tratînd numai compuşii cu sulf divalent. Fluorura de tiocarbonyl $F_2C{=}S$ este cel mai simplu reprezentant din această clasă şi a fost studiat deosebit de amănunţit. Alţi derivaţi cercetaţi sînt FC(S)Cl (clorura de fluorotiocarbonil), amida $FC(S)NH_2$, tiocetena $(CF_3)_2C{=}C{=}S$, precum şi o serie de derivaţi heterociclici.

Volumul recenzat fiind o completare a seriei anterioare, trebuie consultat împreună cu acestea pentru a avea o imagine completă asupra compuşilor perfluorohalogenoorganici. Ca şi alte volume ale tratatului Gmelin, acesta se caracterizează prin abordare exhaustivă şi sistematică a materialului. Autorul, prof. A. Haas, a făcut un serviciu specialiştilor din domeniul compuşilor fluoruraţi punîndu-le la dispoziţie această lucrare valoroasă.

I. HAIDUC

CODRUŢ ISFAN
ANABELA ISFAN
DAN MUNTEANU

Separarea alcoolilor graşi prin cromatografie de lichid de înaltă performanţă

C.Z. 547.26 : 543.544.

Cromatografia de lichid de înaltă performanţă de fază inversă a fost utilizată pentru separarea amestecurilor de alcooli graşi. Pentru detectarea în UV, alcoolii graşi au fost derivatizaţi cu fenilizocianat. Utilizînd gradientul de compoziţie a eluentului (76%: 24% metanol: apă — 100% metanol în 15 minute) a fost posibilă separarea perfectă a tuturor alcoolilor în intervalul C_{10}—C_{22}. Cu metoda elaborată s-a determinat compoziţia calitativă şi cantitativă a fracţiunilor comerciale de alcooli graşi.

Use was made of reverse-phase HPLC for the separation of fatty alcohols mixtures. To make possible the UV detection, fatty alcohols have been derivatized with phenylisocyanate. The following composition gradient of the eluent was used: 76%:24% methanol: water to 100% methanol in 15 minutes. Thus, a perfect separation of all alcohols in the C_{10}—C_{22} range was achieved. The qualitative and quantitative composition of some commercial mixtures of fatty alcohols was established.

Жидкостная хроматография обратной фазы высокой эффективности применялась для разделения смесей жирных спиртов. Для обнаружения в УФ области жирные спирты превращались с помощью фенилизоцианата в И-фенилуретаны. Используя градиент состава элюента (76%:24% метанол-вода — 100% метанола за 15 мин) стало возможным полное разделение всех спиртов в интервале C_{10}—C_{22}. Разработанным методом определялся качественный и количественный состав торговых фракций жирных спиртов.

Alcoolii graşi se obţin industrial prin hidrogenarea catalitică a acizilor graşi [1]:

$$R—COOH + 2H_2 \longrightarrow R—CH_2—OH + H_2O$$

Ca materie primă, se utilizează acizi graşi de provenienţă naturală, rezultaţi prin saponificarea grăsimilor, care au doar număr par de atomi de carbon. Acizii graşi sintetici, obţinuţi prin oxidarea parafinelor, utilizaţi, de asemenea, ca materie primă, au şi număr impar de atomi de carbon [2]. Amestecul de alcooli graşi obţinut prin hidrogenarea amestecului de acizi graşi se separă, prin distilare, în fracţiuni ce sînt comercializate cu indicarea unor intervale de compoziţie: de exemplu, fracţiune C_{12}—C_{14}, C_{15}—C_{18}, C_{19}—C_{20}.

Compoziţia materiei prime variază în limite destul de largi, mai ales la amestecurile de acizi graşi de provenienţă naturală, iar procesul de hidrogenare nu excelează prin reproductibilitate. De aceea, o anumită fracţiune de alcooli graşi, de exemplu cea comercializată ca fracţiune C_{12}—C_{14}, poate să aibă compoziţie diferită la diferiţi producători; chiar la acelaşi producător compoziţia diverselor şarje poate varia, uneori în limite destul de largi.

Alcoolii graşi sînt utilizaţi în numeroase domenii, în mod special la fabricarea agenţilor tensioactivi (detergenţi, emulgatori, agenţi de umectare, lubrifianţi).

De obicei, un anumit domeniu de utilizare a alcoolilor graşi pretinde fracţiuni cu o anumită compoziţie. Astfel, pentru utilizarea alcoolilor graşi ca emulgatori în procesul de polimerizare în emulsie a clorurii de vinil, sînt necesare fracţiuni care să nu conţină alcooli inferiori alcoolului gras C_{16}. Sub această limită, alcoolii devin solubili în apă, ceea ce micşorează eficienţa emulgatorului. De asemenea, s-a constatat că eficienţa este mai mare la amestecurile ce conţin doar alcooli cu număr par de atomi de carbon.

De aceea, determinarea compoziţiei exacte a amestecurilor de alcooli graşi este o condiţie indispensabilă utilizării lor în domenii mai pretenţioase.

În această lucrare, pentru separarea alcoolilor graşi şi determinarea compoziţiei amestecurilor s-a utilizat cromatografia de lichid de înaltă performanţă (High Performance Liquid Chromatography — HPLC). Au fost analizate fracţiuni de alcooli graşi C_{12}—C_{14}, C_{15}—C_{18}, C_{19}—C_{20}, de provenienţă sintetică, şi C_{16}—C_{18}, de provenienţă naturală.

Ing. CODRUŢ ISFAN, ing. ANABELA ISFAN şi dr. ing. DAN MUNTEANU, ICECHIM. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice. Laborator — Timişoara.

Partea experimentală

Materiale și reactivi: Fenilizocianat (puriss. p.a.) — Fluka AG. Tetrahidrofuran (puriss. p.a.) Fluka AG. Clorură de metilen (puriss.) — E. Merck. Cloroform (Uvasol) — E. Merck. Trietilamină, „Reactivul" — București. Standarde de alcooli C_6-C_{22} (analytical standards) — Polyscience Corp. Metanol (purificat prin distilare și controlat UV). Apă bidistilată de pe permanganat de potasiu. Fracțiuni de alcooli grași $C_{12}-C_{14}$, $C_{15}-C_{18}$ și $C_{19}-C_{20}$ — Combinatul Petrochimic Borzești; $C_{16}-C_{18}$ — Întreprinderea „Stela" București; $C_{12}-C_{14}$ — Henkel.

Aparatură folosită: Cromatograf Waters Associates ALC/GPC 244, prevăzut cu două pompe reciproce 6000 A, programator de compoziție M 660, injector U 6K, detectori de UV legați în serie — UV_1 ($\lambda = 254$ nm) și UV_2 ($\lambda = 280$ nm). Înregistrator cu două canale BBC — Goerz. Coloană de fază inversă — cartuș RP—18, Spheri 5, OD-MP, 10 cm×3,9 mm, diametrul mediu al particulelor 5 μm — Brownlee Labs., având aproximativ 4 600 talere teoretice (determinare cu antracen, eluent metanol: apă 76 : 24, debit 1 ml/min).

Derivatizare: Alcoolii grași au fost transformați în N-feniluretani prin tratare cu fenilizocianat:

$$R-CH_2-OH + O=C=N-C_6H_5 \xrightarrow{NEt_3} R-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-C_6H_5$$

Se dizolvă 5—15 mg alcooli grași în circa 2 ml solvent (tetrahidrofuran, clorură de metilen sau cloroform). În soluție se adaugă de trei ori exces molar fenilizocianat și o picătură de catalizator (trietilamină). După aproximativ 30 min, se distruge excesul de fenilizocianat cu metanol și se injectează 10—15 μl în cromatograf [3—5].

Rezultate și discuții

Analiza amestecurilor de alcooli grași ca atare este posibilă numai cu detector de indice de refracție, datorită dependenței sale de lungimea lanțului hidrocarbonat al alcoolilor. Deoarece indicele de refracție depinde de compoziția fazei mobile, nu este posibilă decît o separare izocratică, cu păstrarea constantă a compoziției eluentului. Prin separarea izocratică a alcoolilor dintr-o fracțiune cu distribuție largă, s-ar obține, la începutul cromatogramei, picuri aglomerate și insuficient separate, iar, la sfîrșit, picuri largi, ceea ce face practic imposibilă o determinare cantitativă exactă [6, 7].

În cazul unui amestec complex, separări satisfăcătoare se obțin utilizînd un gradient de eluent (modificînd în cursul analizei compoziția fazei mobile) și un detector insensibil la acest gradient (UV, fluorescență).

Pentru detectarea în UV la lungimea de undă de lucru cea mai joasă ($\lambda = 254$ nm) a detectorului Waters 440 din dotare, este necesară atașarea unui cromofor prin transformare în derivați.

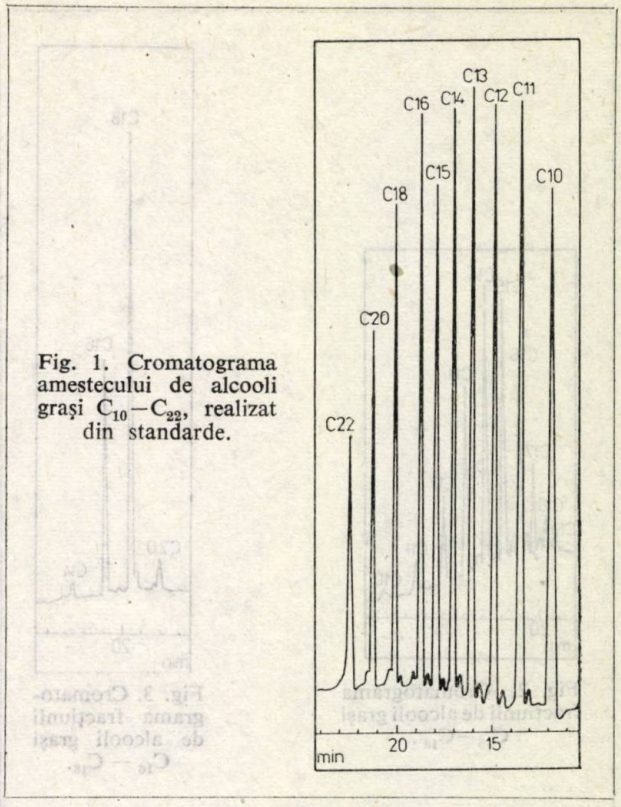


Fig. 1. Cromatograma amestecului de alcooli grași $C_{10}-C_{22}$, realizat din standarde.

Condițiile de separare au fost stabilite pentru un amestec de alcooli $C_{10}-C_{22}$, realizat din standarde, deci un amestec cu o distribuție mai largă decît cea a fracțiunilor comerciale de alcooli grași. S-au stabilit următoarele condiții ce asigură separarea perfectă a tuturor alcoolilor din intervalul $C_{10}-C_{22}$, inclusiv separarea netă a agentului de derivatizare:

- eluent *A*: 76 : 24% metanol : apă;
- eluent *B*: 100% metanol;
- program liniar A → B în 15 min;
- debit eluent: 1 ml/min;
- detector UV_1, sensibilitate 0,1 AUFS;
- viteza hîrtiei: 0,5 cm/min.

Aceste condiții au fost utilizate la separarea tuturor probelor analizate.

În figura 1 se prezintă cromatograma amestecului de alcooli grași realizat din standarde.

Întrucît, în majoritatea fracțiunilor analizate, ponderea alcoolilor inferiori alcoolului C_{10} este practic neglijabilă, condițiile de separare stabilite permit determinarea precisă a compoziției probei.

Compoziția a fost calculată prin metoda înălțimii picurilor [8], concentrația molară obținîndu-se raportînd înălțimea piculuі de interes la suma înălțimilor tuturor componentelor cromatogramei.

Absorbția molară nu depinde de lungimea lanțului hidrocarbonat al alcoolului, ci numai de natura grupei cromofore atașate prin transformare în N-feniluretan. Legînd în serie al doilea detector de UV ($\lambda = 280$ nm) și utilizînd aceeași metodă de calcul s-au obținut, practic, aceleași valori ale compoziției fracțiunilor analizate.

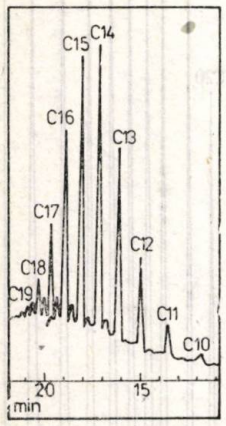


Fig. 2. Cromatograma fracţiunii de alcooli graşi $C_{15}-C_{18}$.

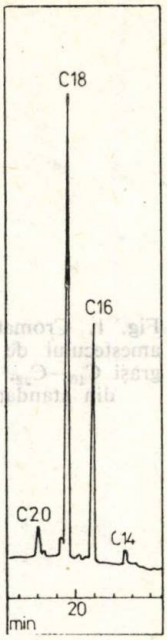


Fig. 3. Cromatograma fracţiunii de alcooli graşi $C_{16}-C_{18}$.

Au fost analizate fracţiunile de alcooli graşi $C_{12}-C_{14}$, $C_{15}-C_{18}$ şi $C_{19}-C_{20}$ obţinuţi din acizii graşi sintetici.

Figura 2 prezintă separarea alcoolilor graşi dintr-o astfel de fracţiune.

În cromatograma fracţiunii de alcooli graşi $C_{16}-C_{18}$ (fig. 3) obţinuţi din acizi graşi naturali se observă doar alcoolii cu număr par de atomi de carbon.

Compoziţia fracţiunilor de alcooli graşi analizate este prezentată în tabelul 1. Metoda de separare permite şi stabilirea provenienţei probei. Astfel, analizînd o fracţiune de alcooli $C_{12}-C_{14}$ din import, s-a constatat că este compusă doar din alcooli cu număr par de atomi de carbon, deci este obţinută din acizi graşi de provenienţă naturală.

Distribuţia alcoolilor graşi în fracţiunile comerciale $C_{12}-C_{14}$, $C_{15}-C_{18}$ şi $C_{19}-C_{20}$ obţinute din acizi graşi sintetici este prezentată în figura 4.

Concluzii

S-a utilizat cromatografia de lichid de înaltă performanţă de fază inversă pentru separarea amestecurilor de alcooli graşi. Metoda elaborată

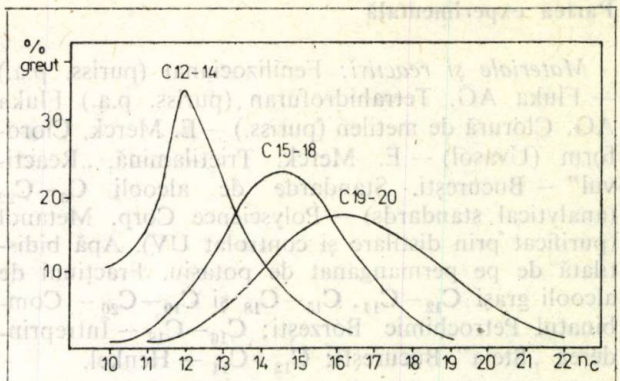


Fig. 4. Distribuţia alcoolilor graşi în fracţiunile $C_{12}-C_{14}$, $C_{15}-_{18}$, $C_{19}-C_{20}$.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA FRACŢIUNILOR DE ALCOOLI GRAŞI

Tip de alcool	% greutate în fracţiunea:				
	$C_{12}-C_{14}$	$C_{15}-C_{18}$	$C_{19}-C_{20}$	$C_{12}-C_{14}$	$C_{16}-C_{18}$
	din acizi graşi sintetici			din acizi graşi naturali	
C_{10}	10,83	0,64	—	0,37	—
C_{11}	14,77	1,98	0,84	—	—
C_{12}	33,59	6,09	1,89	65,68	—
C_{13}	15,45	14,09	4,59	—	—
C_{14}	16,30	22,61	9,95	31,66	1,55
C_{15}	5,47	23,26	14,77	—	—
C_{16}	2,99	17,32	17,97	2,29	29,13
C_{17}	0,60	9,02	16,32	—	—
C_{18}	—	3,78	14,13	—	64,53
C_{19}	—	1,21	9,57	—	—
C_{20}	—	—	5,86	—	4,79
C_{21}	—	—	2,85	—	—
C_{22}	—	—	1,26	—	—

permite determinarea calitativă şi cantitativă a compoziţiei oricărei fracţiuni de alcooli graşi, din domeniul $C_{10}-C_{22}$.

Bibliografie

1 MARKLEY, K. S., „Fatty Acids", Interscience Publishers Inc., New York, 1961, p. 1 270.
2. ASINGER, F., „Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe", Akademie Verlag, Berlin, 1956, p. 491.
3. BJÖRKQVIST, B. şi TOIVONEN, H., J. Chromat., 153, 1978, p. 265.
4. JUPILLE, T., J. Chromat. Sci., 17, 1979, p. 160.
5. ALLEN, M. C. şi LINDER, D. E., J. American Oil Chem. Soc., 58, nr. 10, 1981, p. 950.
6. SNYDER, L. R., Gradient Elution, in „High Performance Liquid Chromatography", editat de HORVATH, C., Academic Press, New York, 1980.
7. SNYDER, L. R. şi KIRKLAND, J. J., „Introduction to Modern Liquid Chromatography", ed. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979, p. 662.
8. JOHNSON, E. L. şi STEVENSON, R., „Basic Liquid Chromatography", Varian Associates Inc., Palo Alto, 1978, p. 238.

Intrat în redacţie: 27.I.1984

scurte comunicări

DAN GHEORGHE MANCAŞ

Metodă rapidă de determinare a acidului fenilacetic din mediul de fermentaţie la producerea benzilpenicilinei

La producerea industrială a benzilpenicilinei, mediul de fermentaţie trebuie să conţină o anumită cantitate de acid fenilacetic, a cărei urmărire necesită utilizarea unor tehnici analitice simple şi specifice. Tehnica gaz-cromatografică a fost aplicată la determinarea acidului fenilacetic liber în timpul fermentaţiei, folosindu-se o coloană de separare cu caracter acid pentru evitarea cozii picului [1]. Sînt cunoscute problemele legate de separarea acizilor în formă liberă prin gaz-cromatografie [2, 3]. Comportarea acizilor organici în sistemul gaz-cromatografic este îmbunătăţită prin derivatizare, dar introducerea unei etape de derivatizare obişnuite nu este potrivită pentru urmărirea rapidă a acidului fenilacetic pe parcursul fermentaţiei, din cauza creşterii duratei analizei.

Christophersen şi colaboratorii au obţinut rezultate foarte bune la efectuarea unor reacţii de derivatizare direct în coloana cromatografică, simplificînd mult procedura [4, 5].

Metoda elaborată de autor este simplă şi rapidă, datorită introducerii acestei noi tehnici de transformare în derivţi pentru acidul fenilacetic. Pe baza metodei prezente, analiza de rutină a acidului fenilacetic în industria benzil penicilinei devine posibilă, folosindu-se coloane stabile de uz general în gaz-cromatografie.

Partea experimentală

Extracţia: După centrifugarea timp de 2 min a mediului de fermentaţie, 1 ml din supernatantul clar se transferă la un tub cu dop rodat şi se acidifiază cu acid sulfuric, pînă la $pH = 1$. Soluţia se saturează cu clorură de sodiu şi se extrage prin agitare timp de 1 min, cu 3 ml benzen conţinînd 0,2 mg/ml acid benzoic (standard intern). Amestecul se centrifughează rapid, şi din faza benzenică se ia 0,001 ml într-o seringă Hamilton de 0,005 ml, după ce, în prealabil, seringa a fost încărcată cu 0,002 ml bis(trimetilsilil)trifluoracetamidă şi se injectează în gaz cromatograf.

Analiza gaz-cromatografică. S-a utilizat un aparat Carlo Erba 2350 echipat cu detector de ionizare în flacără. Coloana de separare din sticlă (180 cm × 0,3 cm) s-a umplut cu 4% OV-101 pe Chromosorb W-Hp, 80–100 mesh. Drept gaz purtător s-a utilizat azotul (1,5 at), iar gazele la detector au fost hidrogen (0,7 at) şi aer (1,2 at). Analizele s-au efectuat izoterm (124°C), iar temperatura la injector-detector a fost 200°C.

Chim. DAN GHEORGHE MANCAŞ, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică — Iaşi.

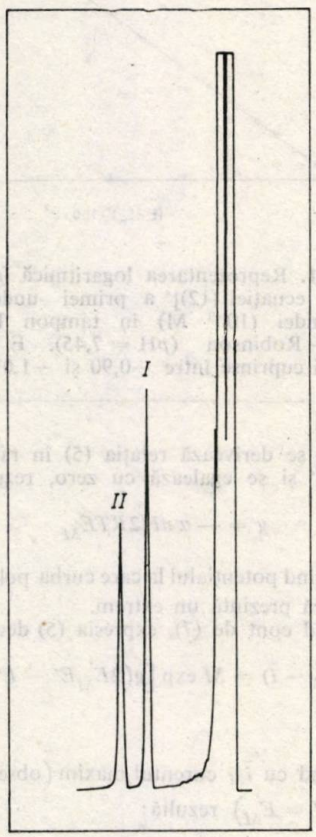


Fig. 1

Rezultate şi discuţii

Determinările cantitative s-au bazat pe tehnica standardului intern, acidul benzoic. Graficul de calibrare s-a obţinut folosind soluţii standard de acid fenilacetic cu concentraţii în domeniul 0,05–2 mg/ml benzen, conţinînd 0,5 mg/ml acid benzoic. În acest domeniu, răspunsul detectorului a fost liniar, calculul statistic conducînd la ecuaţia: $y = 0{,}72x - 0{,}05$. Coeficientul de variaţie a fost 0,3%

În figura 1 se prezintă cromatograma obţinută la analiza unei probe de mediu de fermentaţie. Timpul de reţinere a fost 205 s pentru acidul fenilacetic sililat şi 258 s, pentru acidul benzoic sililat. Din cromatogramă se observă că nu apar alţi compuşi din mediul de fermentaţie la niveluri detectabile în condiţiile de analiză date.

Pentru extracţia acidului fenilacetic s-a aplicat indicaţia lui Niedermayer, dar volumul de benzen a fost crescut la 3 ml [1]. Acest lucru a fost posibil datorită limitei de detecţie foarte bune (spre domeniul nanogramelor), ceea ce este mult peste necesităţile practice privind analiza de rutină a mediului de fermentaţie.

Bis(trimetilsilil)trifluoracetamida s-a utilizat în metodă din următoarele motive: asigură o sililare cantitativă, volatilitate crescută şi o oarecare protecţie a detectorului. Totuşi, periodic, este necesară injectarea de Freon 113 pentru eliminarea bioxidului de siliciu apărut. Volumul de reactiv de sililare necesar pentru reacţie cantitativă era de 0,001 ml, dar pentru sililarea completă a acidului benzoic au fost necesari 0,002 ml, în concordanţă cu datele altor autori [5]. Principalele avantaje ale metodei descrise sînt: 1) utilizarea a numai 0,002 ml reactiv de sililare pe probă; 2) determinarea se face cu ajutorul standardului intern; 3) coloana de separare este de uz general, şi are viaţă lungă, în timp ce coloanele speciale care se folosesc la analiza acidului nederivatizat sînt mai puţin stabile la temperaturile relativ înalte de lucru, necesită uneori condiţionare prin injecţii periodice de acizi anorganici şi se degradează uşor în prezenţa urmelor de apă din gazul purtător; 4) datorită termostabilităţii foarte bune a coloanei folosite, sistemul gaz-cromatografic este deosebit de stabil, cu o bună linie de bază, constantă, fapt important pentru aplicarea în industrie; 5) rapiditate; 6) metoda este simplă şi întreţinerea sistemului gaz-cromatografic nu constituie o problemă.

Toate aceste aspecte recomandă metoda descrisă pentru analiza de rutină a acidului fenilacetic în laboratoarele industriale.

Bibliografie

1. NIEDERMAYER, A. O., Anal. Chem., 36, 1964, p. 938.
2. OTTENSTEIN, D. M. şi SUPINA, W. R., J. Chromatogr., 91, 1974, p. 119.
3. McCALLEY, D. V., COOKE, M. şi PENNOCK, C. A., J. Chromatogr., 163, 1979, p. 201.
4. CHRISTOPHERSEN, A. S. şi RASMUSSEN, K. E., J. Chromatogr., 168, 1979, p. 216.
5. CHRISTOPHERSEN, A. S., RASMUSSEN, K. E. şi TONNESEN, F., J. Chromatogr., 179, 1979, p. 87

Intrat în redacţie: 28.V.1983

FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ

Ecuația undei polarografice ireversibile pentru procese de electrod în care adsorbția reactantului depinde de potențial

Adsorbția pe suprafețe polarizate se caracterizează prin existența unui grad de libertate suplimentar, potențialul electric. Influența acestuia asupra coeficientului de adsorbție B se exprimă prin ecuația lui F r u m k i n [1]:

$$B = B_0 \exp(-g E'^2) \quad (1)$$

unde: E' reprezintă potențialul de electrod măsurat față de potențialul adsorbției maxime, g — un parametru dependent de caracteristicile stratului dublu electric, iar B_0 — valoarea lui B, cînd $E' = 0$.

Relația (1) a permis explicarea apariției unor maxime pe curbele de polarizare corespunzătoare reducerii ireversibile a compușilor adsorbiți [2] sau descărcării catalitice a hidrogenului [3]. În această lucrare, se deduce ecuația undei ireversibile, considerînd că numai moleculele adsorbite participă la reacția de electrod, iar coeficientul de adsorbție depinde de potențial, conform relației (1). Se presupune, de asemenea, că gradele de acoperire corespunzătoare reactantului și produsului de reacție sînt neglijabile. În ipoteza că adsorbția reactantului este descrisă de izoterma Henry, excesul superficial mediu $\bar{\Gamma}$ este dat de relația:

$$\bar{\Gamma} = B\bar{c}_0 \quad (2)$$

în care $\bar{c}_0$ reprezintă concentrația medie a reactantului în stratul de soluție adiacent electrodului.

Din ecuația lui Ilkovič, rezultă:

$$\bar{c}_0 = (\bar{i}_d - \bar{i})/0{,}627\ nFD^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} \quad (3)$$

simbolurile avînd semnificații uzuale în polarografie [4].

Curentul mediu este dat de relația:

$$\bar{i} = nF\bar{s}\,\bar{\Gamma} k_0 \exp(-\alpha nFE'/RT) \quad (4)$$

unde: $\bar{s} = 0{,}85\, m^{2/3} t_1^{2/3}$ reprezintă suprafața medie a electrodului [4]; k_0 — constanta de viteză a reacției electrochimice pentru $E' = 0$; α — coeficientul de transfer; R — constanta generală a gazelor; T — temperatura absolută. Ținînd cont de relațiile (1) — (3) rezultă, după rearanjare:

$$\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) = M \exp[-(\alpha nFE'/RT) - gE'^2] \quad (5)$$

unde:

$$M = 1{,}25\, B_0 k_0 D^{-1/2} t_1^{1/2} \quad (6)$$

Dr. ing. FLORINEL GABRIEL BĂNICĂ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

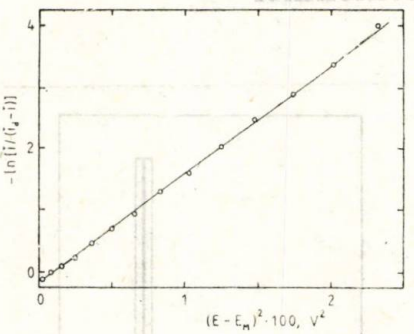


Fig. 1. Reprezentarea logaritmică [conform ecuației (12)] a primei unde a ftalimidei (10^{-3} M) în tampon Britton — Robinson (pH = 7,45). E are valori cuprinse între −0,90 și −1,07 V.

Dacă se derivează relația (5) în raport cu E' și se egalează cu zero, rezultă:

$$g = -\alpha nF/2RTE'_M \quad (7)$$

E'_M fiind potențialul la care curba polarografică prezintă un extrem.

Ținînd cont de (7), expresia (5) devine:

$$\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) = M \exp\left[g\left(2E'_M E' - E'^2\right)\right] \quad (8)$$

Notînd cu $\bar{i}_M$ curentul maxim (observat la $E' = E'_M$) rezultă:

$$\bar{i}_M/(\bar{i}_d - \bar{i}_M) = M \exp\left(-gE'^2_M\right) \quad (9)$$

Substituind în (8) valoarea lui M rezultată din (9) și ținînd cont de relația (7), se obține:

$$\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) = [\bar{i}_M/(\bar{i}_d - \bar{i}_M)] \exp \cdot \left[-g\left(E' - E'_M\right)^2\right] \quad (10)$$

de unde:

$$\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i}) = [\bar{i}_M/(\bar{i}_d - \bar{i}_M)] \exp \cdot [-g(E - E_M)^2] \quad (11)$$

În relația (11) potențialul oarecare E și potențialul curentului maxim, E_M, se exprimă în raport cu potențialul electrodului de referință. Din (11) rezultă:

$$\ln[\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i})] = \ln[\bar{i}_M/(\bar{i}_d - \bar{i}_M)] - g(E - E_M)^2 \quad (12)$$

$$\bar{i} = \bar{i}_d/\{1 + [(\bar{i}_d - \bar{i}_M)/\bar{i}_M] \exp \cdot [g(E - E_M)^2]\} \quad (13)$$

Relațiile (11) — (13) reprezintă variante ale ecuației undei polarografice ireversibile corespunzătoare transformării electrochimice a reactantului adsorbit, în cazul în care coeficientul de adsorbție este dependent de potențial. Curba curent mediu — potențial ar trebui să prezinte un maxim la $E = E_M$ și să fie simetrică față de axa orizontală care trece prin acest punct. Totuși, datorită schimbării mecanismului de reacție sau reorientării moleculelor adsorbite, curba experimentală concordă cu aceste ecuații numai între anumite limite ale potențialului de electrod.

Relația (12) permite determinarea parametrilor g, E_M și $\bar{i}_M$ cu ajutorul datelor experimentale, prin regresie polinomială. Pe de altă parte, linearizarea undei polarografice în coordonate $\ln[\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i})] - (E - E_M)^2$ constituie un test pentru mecanismul de reacție menționat anterior.

Conform relației (9), valoarea lui $\bar{i}_M$ depinde de poziția maximului pe axa potențialelor. Această concluzie trebuie avută în vedere atunci cînd se corelează curentul maxim cu un parametru de lucru care influențează, totodată, și valoarea lui E'_M.

Pentru a verifica validitatea ecuațiilor obținute s-a utilizat prima undă de reducere a ftalimidei [5, 6], la pH = 7,45 (curba 7 în figura 1 din ref. [5]). Cu ajutorul ecuației (11) s-au determinat, prin regresie polinomială, următoarele valori: $g = 174{,}89\ V^{-2}$, $E_M = -1{,}057$ V, $\bar{i}_M = 0{,}54\ \bar{i}_d$; ($\bar{i}_d = 2{,}03\mu$A). Valoarea lui E_M astfel calculată s-a folosit pentru a reprezenta grafic datele experimentale conform relației (12). Se obține o linie dreaptă (fig. 1) a cărei pantă ($174{,}89 \pm 0{,}78$) este identică cu valoarea lui g găsită anterior. Coeficientul de corelație este −0,9998, iar dispersia populației variabilei $\ln[\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i})]$, 0,043, ceea ce arată că ecuațiile (11) — (13) reprezintă în mod corect curba polarografică.

Bibliografie

1. FRUMKIN, A. N., Z. Physik. Chem. 35, 1926, p. 792.
2. ERSHLER, A. B., TEDORADZE, G. A. și MAIRANOVSKII, S. G., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R, 145, 1962, p. 145.
3. MAIRANOVSKII, S. G. „Kataliticeskie i kineticeskie volny v poliarografii" Ed. Nauka, Moscova, 1966, p. 209.
4. HEYROVSKY, J. și KUTA, J. „Principles of Polarography," Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Praga, 1965, p. 73.
5. RYVOLOVÁ, A., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25, 1960, p. 420.
6. ZUMAN, P. și PERRIN, C. L., „Organic Polarography," Interscience, New-York, 1969. p. 120.

Intrat în redacție: 20.VII.1984

DESIDERIU KOHN, MINODORA MEDELEANU ŞI MARIANA ŞORA

Transferul de căldură la fierberea soluţiilor apoase de pentaeritrită şi formiat de calciu

Pentaeritrita, materie primă importantă pentru industria răşinilor alchidice, se obţine industrial prin sinteză, pornind de la acetaldehidă şi formaldehidă, cînd rezultă sub forma unei soluţii diluate, alături de formiatul de calciu, în principal, precum şi a altor produse secundare [1,2]. Separarea pentaeritritei şi a formiatului de calciu se poate realiza prin concentrare şi cristalizare, pe baza diferenţei de solubilitate, în funcţie de temperatură, a celor două substanţe [2]. Proiectarea termică a evaporatoarelor în care are loc concentrarea soluţiilor de pentaeritrită şi formiat de calciu impune cunoaşterea valorii coeficientului parţial de transfer de căldură la fierbere, α. Determinarea prin calcul direct a acestei mărimi pentru diverse soluţii nu este posibilă, deoarece nu se dispune de suficiente date asupra constantelor fizico-chimice care intervin în relaţiile cunoscute [3,4]. Din cauza numărului mare de variabile care caracterizează procesul de fierbere nu a fost posibilă, pînă în prezent, stabilirea unor relaţii generale de calcul, care să permită evaluarea corectă a cantităţii de căldură transmisă în cursul procesului. În consecinţă, se impune determinarea experimentală a coeficienţilor parţiali de transfer de căldură la fierbere, pentru soluţii care prezintă importanţă în diferite tehnologii.

Structura şi funcţionarea instalaţiei experimentale de laborator folosită în scopul propus au fost prezentate în lucrări anterioare [5, 6]. Ca suprafaţă de transfer de căldură în instalaţia experimentală, s-a folosit un tub încălzitor din oţel inoxidabil, cu suprafaţa de $1{,}525 \cdot 10^{-3} m^2$. Experimentările efectuate pentru stabilirea coeficientului parţial de transfer de căldură la fierbere au fost realizate la presiunea atmosferică, la concentraţii ale soluţiei apoase de pentaeritrită, respectiv, formiat de calciu cuprinse între 5—20%, precum şi pentru soluţii apoase de pentaeritrită şi formiat de calciu, în raport 1:1, la aceeaşi concentraţie, şi anume, 5%, respectiv, 10%. Alegerea acestor compoziţii s-a făcut ţinîndu-se seama de condiţiile tehnologice, precum şi de solubilitatea mică a formiatului de calciu în apă, chiar la 100°C [2]. Încărcarea termică specifică, q, a suprafeţei încălzitoare a aparatului experimental a variat între $1{,}3 \cdot 10^5 \frac{W}{m^2}$ şi $4{,}3 \cdot 10^5 \frac{W}{m^2}$,

Dr. ing. DESIDERIU KOHN, dr. ing. MINODORA MEDELEANU şi ing. MARIANA ŞORA, Institutul Politehnic „Traian Vuia"-Timişoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.

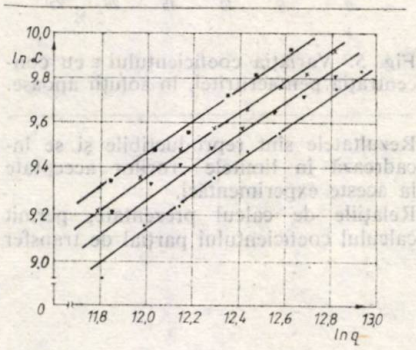


Fig. 1. Dependenţa coeficientului parţial de transfer de căldură la fierbere, α, de încărcarea termică specifică, q, pentru soluţii apoase de pentaeritrită: ▣ — soluţie 5% pentaeritrită; × — soluţie 10% pentaeritrită; ▼ — soluţie 15% pentaeritrită; ● — soluţie 20% pentaeritrită.

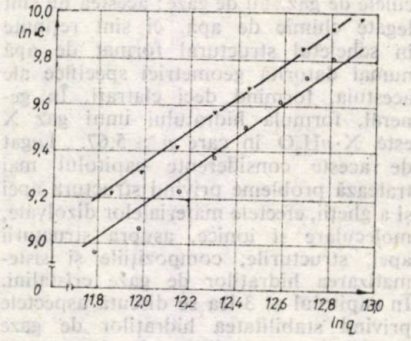


Fig. 2. Dependenţa coeficientului parţial de transmitere a căldurii la fierbere, α, de încărcarea termică, q, pentru soluţii apoase de formiat de calciu avînd concentraţia de 5% (▼) şi 10% (○).

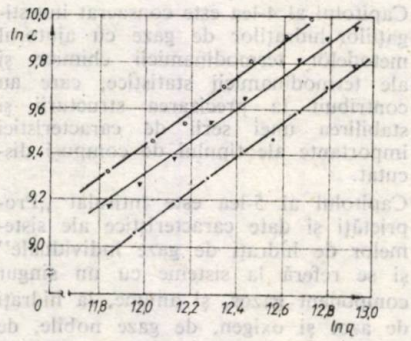


Fig. 3. Dependenţa coeficientului parţial de transmitere a căldurii la fierbere, α, de încărcarea termică, q, pentru amestecul 1:1 al soluţiilor apoase 5% de pentaeritrită, respectiv de formiat de calciu:
○ — soluţie 5% pentaeritrită; ▼ — soluţie 5% formiat de calciu; ● — amestec 1:1.

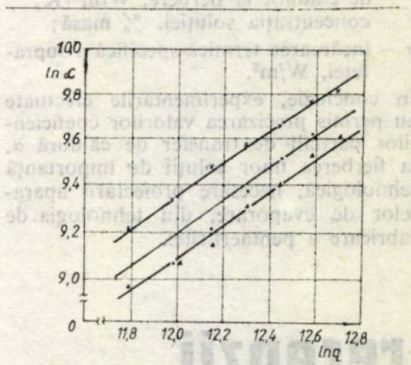


Fig. 4. Dependenţa coeficientului parţial de transmitere a căldurii la fierbere, α, de încărcarea termică, q, pentru amestecul 1:1 al soluţiilor apoase 10% de pentaeritrită, respectiv de formiat de calciu:
× — soluţie 10% pentaeritrită; ● — soluţie 10% formiat de calciu; ▼ — amestec 1:1.

reprezentînd 15—30% din valoarea încărcării termice critice pentru apă [3]. Rezultatele experimentale obţinute şi interpretarea acestora a permis stabilirea ecuaţiilor pentru calculul coeficientului parţial de transfer de căldură la fierberea soluţiilor cercetate, ecuaţii de forma:

$$\alpha = \varepsilon \cdot q^m \qquad (1)$$

Ecuaţiile particulare sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

ECUAŢIILE PENTRU CALCULUL COEFICIENTULUI PARŢIAL DE TRANSFER DE CĂLDURĂ LA FIERBEREA SOLUŢIILOR APOASE DE PENTAERITRITĂ ŞI FORMIAT DE CALCIU

Nr. crt.	Ecuaţia	Observaţii
1	$\alpha = 2{,}93.q^{0{,}7}$	soluţie de 5% pentaeritrită
2	$\alpha = 2{,}60.q^{0{,}7}$	soluţie 10% pentaeritrită
3	$\alpha = 2{,}37.q^{0{,}7}$	soluţie 15% pentaeritrită
4	$\alpha = 2{,}12.q^{0{,}7}$	soluţie 20% pentaeritrită
5	$\alpha = 2{,}59.q^{0{,}7}$	soluţie 5% formiat de calciu
6	$\alpha = 2{,}20.q^{0{,}7}$	soluţie 10% formiat de calciu
7	$\alpha = 2{,}00.q^{0{,}7}$	amestec 1:1 soluţii 5%
8	$\alpha = 1{,}97.q^{0{,}7}$	amestec 1:1 soluţii 10%

În figurile 1—4 sînt prezentate dependenţele grafice care au permis stabilirea ecuaţiilor pentru calculul coeficientului parţial de transfer de căldură α, pentru toate variantele studiate.

În cazul soluțiilor apoase de pentaeritrită, se observă că coeficientul ε, se modifică cu concentrația soluției (fig. 5), rezultînd, pentru ecuația (1), relația:

$$\alpha = 4{,}055\ c^{-0{,}2}\ q^{0{,}7}$$

în care:

α este coeficientul parțial de transfer de căldură la fierbere, W/m²·K;

c — concentrația soluției, % masă;

q — încărcarea termică specifică a suprafeței, W/m².

În concluzie, experimentările efectuate au permis precizarea valorilor coeficienților parțiali de transfer de căldură α, la fierberea unor soluții de importanță tehnologică, necesare proiectării aparatelor de evaporare, din tehnologia de fabricare a pentaeritritei.

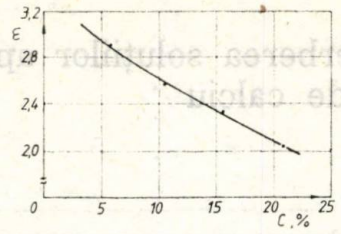


Fig. 5. Variația coeficientului ε cu concentrația pentaeritritei, în soluții apoase.

Rezultatele sînt reproductibile și se încadrează în limitele erorilor acceptate la aceste experimentări.

Relațiile de calcul prezentate, permit calculul coeficientului parțial de transfer de căldură la fierbere, pentru orice valoare a concentrației soluțiilor și încărcare termică specifică a suprafeței încălzitoare, în domeniile precizate.

Bibliografie

1. VELEA, I. și MIHAIL, R. Tehnologia sintezei monomerilor, Ed. Tehnică, București, 1966, p. 640.
2. PALTIN, E. și TEODORU, E., Rev. Chimie (București), 15, nr. 9, 1964, p. 546.
3. BRATU, E. A., Operații și utilaje în industria chimică, Ed. Tehnică, București, 1970, p. 65—67.
4. MIHEEV, M., Fundamentals of Heat Transfer, Peace Publishers; Moscova (traducere din limba rusă).
5. GROPȘIAN, Z., KOHN, D. și IOVI, A., Rev. Roumaine Chim, 12, 1967, p. 485.
6. GROPȘIAN, Z., JIȘCANU, V. și KOHN, D., Bul. St. Tehn., I.P.T.V.T., 19, nr. 1, 1974, p. 23.

Intrat în redacție: 29.VI.1984

recenzii

E. BERECZ și M. BALLA-ACHS: Gas Hydrates. **Hidrați de gaze.** Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1983, 343 pag.

Deși descoperirea hidraților de gaze datează din anul 1810, cînd a fost descris în literatură hidratul de clor cristalin, cercetarea științifică în acest domeniu — care părea lipsită de importanță practică — s-a dezvoltat destul de anevoios. Numai spre jumătatea secolului al XX-lea s-a stîrnit interesul cercetătorilor pentru aceste probleme în legătură cu dezvoltarea rapidă a transportului de gaze naturale prin conducte și obturările frecvente ale acestora din urmă datorită depunerii hidraților cristalini de gaze. Din această perioadă a început o dezvoltare rapidă a cercetărilor cu privire la aspecte teoretice legate de acești compuși ai gazelor cu apa și de importanța lor practică. Pe parcurs, s-a găsit că formarea hidraților de gaze joacă un rol important în cele mai diferite domenii, cum ar fi: procesele de desalinizare a apei de mare, comportarea agenților de răcire pe bază de freon, procesul de anestezie și chiar chimia organismelor vii și chimia sistemului solar.

Autorii monografiei recenzate și-au propus să treacă în revistă lucrările de specialitate cu privire la hidrații de gaze publicate pînă la finele anului 1980, acordînd o atenție deosebită importanței practice a acestei clase de combinații. Sînt incluse și cercetările proprii ale autorilor referitoare la sistemele conținînd hidrocarburi gazoase și bioxid de carbon, care are o influență marcantă asupra capacității de formare a hidraților. Bibliografia citată cuprinde 587 de referințe de literatură.

Cartea se compune din 7 capitole. În primul capitol se descriu, cronologic, principalele etape ale dezvoltării cunoștințelor privind hidrații de gaze, de care s-au ocupat și savanții Faraday, Berthelot sau Pauling.

Capitolul al 2-lea tratează noțiunile de bază privind structura hidraților de gaze și se arată că aceștia sînt materiale cristaline formate din două sau mai multe componente, dintre care unul este, în mod obligatoriu, apa. Moleculele acesteia formează un schelet cu cavități relativ mari ocupate de moleculele de gaz sau de gaze; acestea nu sînt legate chimic de apă, ci sînt reținute în scheletul structural format de apă numai datorită geometriei specifice ale acestuia, formînd deci clatrați. În general, formula hidratului unui gaz X este $X \cdot nH_2O$ în care $n \geqslant 5{,}67$. Legat de aceste considerente capitolul mai tratează probleme privind structura apei și a gheții, efectele materialelor dizolvate, moleculare și ionice, asupra structurii apei, structurile, compozițiile și sistematizarea hidraților de gaze cristalini. În capitolul al 3-lea se discută aspectele privind stabilitatea hidraților de gaze analizîndu-se condițiile de formare și de descompunere a acestora și, de asemenea, efectele exercitate asupra stabilității hidraților de gaze de către terțe componente, cum ar fi alte gaze, electroliți, alcooli, faze condensate nepolare etc.

Capitolul al 4-lea este consacrat investigațiilor hidraților de gaze cu ajutorul metodelor termodinamicii chimice și ale termodinamicii statistice, care au contribuit la precizarea structurii și stabilirea unei serii de caracteristici importante ale tipului de compuși discutat.

Capitolul al 5-lea este întitulat „Proprietăți și date caracteristice ale sistemelor de hidrați de gaze individuale" și se referă la sisteme cu un singur component gazos, și anume, la hidrați de azot și oxigen, de gaze nobile, de halogeni, de bioxid de carbon, și bioxid de sulf, de hidrogen sulfurat, hidrați de hidrocarburi pure, cum ar fi metanul, etanul, etilena, propanul, propilena, butanul și freonii. În continuare, se caracterizează sistemele de hidrați conținînd mai multe componente gazoase ca: metan, bioxid de carbon, metan hidrogen sulfurat, metan-propan, metan-etilenă, propan-hidrogen sulfurat, propan-azot, propan-bioxid de carbon metan-propilenă, propan-propilenă, cloroform—hidrogen sulfurat, tetraclorură de carbon-hidrogen sulfurat. Un paragraf special este consacrat caracterizării hidraților de gaze naturale.

Capitolul al 6-lea prezintă un interes deosebit referindu-se la aspectele tehnologice ale aplicării hidraților de gaze. Astfel, se descrie rolul și aplicațiile hidraților de gaze în extracția și transportul de gaze naturale, scoțîndu-se în evidență rolul materialelor poroase în formarea hidraților de gaze; se analizează condițiile în care conductele se obturează cu depuneri de hidrați de gaze și metodele de prevenire a acestui fenomen. În continuare, se descriu posibilitățile de utilizare a hidraților de gaze pentru depozitarea gazelor, făcînd uz de faptul că, sub formă de hidrați, gazele ocupă un volum mult mai mic, în comparație cu cel normal. Formarea de hidrați poate fi utilizată și ca metodă de separare a componentelor gazoase. Capitolul se încheie cu descrierea utilizării hidraților de gaze pentru desalinizarea apei și pentru alte scopuri practice, cum sînt: comprimarea gazelor, studiul exploziilor de gaze în mine etc. Ultimul capitol se ocupă de metodele de bază pentru determinarea experimentală a condițiilor de formare și descompunere a hidraților de gaze. În volumul recenzat este inclus un index de subiecte și de autori.

Deoarece problemele tratate în lucrarea recenzată sînt de importanță, de actualitate și de perspectivă în practica industrială din țara noastră, cartea de față poate fi recomandată specialiștilor din acest domeniu, cu atît mai mult cu cît în ultimii ani s-au publicat puține lucrări de sinteză sau monografii referitoare la acest subiect (vezi de ex.: Byk, S. Sh.; Makogon, Yu. F.; Fomina V.I. „Gazoviie Gidrati", Ed. Himia, Moscova 1980, 296 pag.).

TAMARA AMBRUȘ

cronică

În perioada 4—6 octombrie 1984 catedra, Bazele tehnologiei chimice de la Facultatea de Tehnologie Chimică a Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara, împreună cu: Institutul Central de Chimie ICECHIM, ICPEAR — Colectiv de cercetare Timişoara, Consiliul Popular Judeţean Timiş, Comisia pentru protecţia mediului înconjurător, Consiliul Naţional al Apelor, Direcţia Apelor Mureş-Banat, au organizat în Timişoara, Simpozionul „Probleme actuale ale protecţiei, tratării şi epurării apelor în Republica Socialistă România", care s-a bucurat de un deosebit succes.

În cadrul simpozionului au fost abordate probleme de mare actualitate şi s-au evidenţiat performanţele ştiinţifice şi tehnice actuale în acest domeniu, de stringentă actualitate, iar din discuţii au reieşit orientări spre cercetarea şi aplicaţiile tehnologice de perspectivă, conform Directivelor Congresului al XII-lea al Partidului în domeniul protecţiei mediului înconjurător şi al gospodăririi apelor. Astfel, în cadrul simpozionului au fost abordate următoarele direcţii de cercetare: Protecţia calităţii apelor; Rolul chimiei analitice în tehnologia apei şi metode analitice moderne pentru determinarea principalilor poluanţi din apă; Tehnologii moderne de tratare a apelor în scop potabil; Tendinţe noi în tratarea apelor în scop industrial; Progrese realizate în epurarea apelor reziduale şi în valorificarea nămolurilor; Echipamente, aparatură şi produse chimice utilizate în tehnologiile de tratare şi epurare a apelor; Aspecte bacteriologice şi biologice în tehnologiile de tratare şi epurare a apelor.

La lucrările simpozionului au luat parte peste 500 de specialişti din întreaga ţară, din institute de învăţământ superior, de cercetare şi de proiectare, din mari unităţi industriale, de la Direcţiile regionale ale apelor, de la Oficiile de gospodărire a apelor, din centrale şi ministere, de la Consiliul Naţional al Apelor, etc., interesaţi în domeniul abordat. Materialele simpozionului au fost publicate în 6 volume şi o anexă, care au cuprins un număr de 370 lucrări ştiinţifice.

Cuvîntul de deschidere a fost rostit de către prof. dr. ing. Vasile Cocheci, preşedintele Comitetului de organizare. La şedinţa de deschidere, au luat cuvîntul: Mihail Florescu, ministru secretar de stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie, care a conferenţiat despre „Tendinţe noi în procesele de epurare şi tratare a apelor şi recuperarea produselor utile din acestea"; ing. Elena Pugna — secretar al Comitetului Judeţean P.C.R., care s-a referit la probleme de „Protecţia calităţii apelor în judeţul Timiş"; chim. Maria Ionescu — director general al ICECHIM, cu expunerea „Realizări şi obiective de cercetare ştiinţifică în domeniul protecţiei, tratării şi epurării apelor"; ing. Speranţa Ianculescu — director adjunct la Consiliul Naţional al Apelor, cu tema: „Concepţia şi realizările tehnico-ştiinţifice pentru protecţia şi gospodărirea raţională a resurselor de apă"; în încheiere, prof. dr. ing. V. Cocheci a expus conferinţa „Unele aspecte ale cercetării ştiinţifice în domeniul chimiei şi tehnologiei apei".

În prima parte a simpozionului au avut loc, paralel, în două secţii, conferinţe de specialitate şi dezbateri la care a participat un mare număr de specialişti. Dezbaterile pe marginea celor 13 lucrări de sinteză expuse au fost interesante şi fructuoase. Aceste conferinţe au fost expuse de reputaţi specialişti în domeniu, cum sînt: prof. dr. ing. V. Cocheci, prof. dr. ing. P. Trofin, prof. dr. ing. M. Negulescu, ing. C. Craiu, prof. dr. ing. Julieta Florea, dr. ing. Veturia Ghederim, dr. ing. R. Antoniu, prof. dr. O. Pop, dr. ing. Lydia Vaicum, dr. ing. L. Negulescu, ing. V. Popescu, dr. ing. C. Radovan.

În continuare, lucrările simpozionului s-au desfăşurat pe 8 secţii de specialitate, paralel, în amfiteatrele facultăţii. Aceste secţii au fost următoarele: Protecţia calităţii apelor; Metode analitice pentru determinarea principalilor poluanţi din apă; Tratarea apelor în scop potabil; Tratarea apelor în scop industrial; Epurarea apelor reziduale prin metode fizico-chimice; Prelucrarea şi valorificarea nămolurilor rezultate din tratarea şi epurarea apelor; Procese, echipamente şi aparatură în tehnologiile de tratare şi epurare a apelor; Aspecte bacteriologice şi biologice în tehnologiile de tratare şi epurare a apelor.

Comitetul de organizare a tipărit cu mult timp înainte lucrările participanţilor şi le-a difuzat pentru a putea fi consultate în prealabil, în vederea unor dezbateri eficiente şi la obiect. Ca urmare, la lucrările pe secţii s-au prezentat doar referate de sinteză pe specialităţi, a lucrărilor publicate în materialele simpozionului, urmate de dezbateri. Participarea a fost numeroasă iar discuţiile pe marginea referatelor expuse şi a lucrărilor publicate, au fost interesante.

În cadrul simpozionului a fost organizată şi o expoziţie cu realizările unor unităţi participante la simpozion, deschisă permanent în perioada desfăşurării simpozionului. De asemenea, s-au organizat vizite la unele obiective de specialitate cum au fost: Uzina de apă nr. 2 a municipiului Timişoara, staţiile de epurare ale municipiului Timişoara, ale Combinatului Petrochimic „Solventul" şi a Întreprinderii de Aparate Electrice şi de Măsurat şi staţia de biogaz a Unităţii agroindustriale-Timişoara. Tot în cadrul simpozionului au fost organizate şi alte manifestări care s-au bucurat de un deosebit succes în rîndul participanţilor.

Lucrările simpozionului au prilejuit un larg schimb de păreri între specialiştii din acest domeniu, privind problemele actuale puse de protecţia, tratarea şi epurarea apelor în ţara noastră, oferind soluţii practice şi orientări de viitor în cercetarea ştiinţifică.

VIORICA DALEA

★★★

La data de 7 decembrie 1984, la Casa de Cultură a Sindicatelor din Ploieşti, a avut loc cea de-a XI-a sesiune de comunicări „Metode moderne de analiză folosite în prelucrarea ţiţeiului, petrochimie şi domenii înrudite", organizată de Consiliul Judeţean al Sindicatelor Prahova, Comisia inginerilor şi tehnicienilor şi Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării-Ploieşti.

La această sesiune au fost prezentate 23 de lucrări în plen şi 22 lucrări la poster. Lucrările prezentate au fost axate pe metode spectrale de analiză (absorbţie şi emisie), metode termice, analize organice şi anorganice, un mare număr de lucrări referindu-se la domeniul cromatografiei (de gaze, lichidă şi în strat subţire).

De un interes deosebit s-au bucurat cele două conferinţe plenare: Analiza automată în prelucrarea şi chimizarea ţiţeiului", prezentată de prof. dr. docent C. Luca, (ICECHIM, Centrul de Chimie Fizică) şi „Noi direcţii de cercetare în chimie", prezentată de prof. dr. ing. D. Săndulescu (Institutul de Petrol şi Gaze-Ploieşti).

Sesiunea de comunicări a prilejuit un interesant schimb de păreri, care a evidenţiat necesitatea măririi preciziei şi limitei de detecţie a metodelor analitice elaborate, precum şi a efectuării de determinări cu aparatură realizată în ţară. Aceasta implică intensificarea eforturilor pentru construcţia de aparatură de concepţie şi realizare românească.

De o atenţie deosebită s-au bucurat lucrările expuse la poster.

G. KALMUŢCHI

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Gazul de sinteză va deveni o materie primă de bază pentru fabricarea noilor adaosuri pentru benzinele neetilate

În ultimii ani, ca urmare a efectelor nocive pe care s-a constatat că le aduce folosirea tetraetilplumbului ca adaos la benzine, tot mai multe țări industrializate s-au pronunțat pentru reducerea și, în final, interzicerea utilizării acestuia. Din programele de măsuri deja anunțate, rezultă că, pînă în anul 1990, următoarele țări prevăd interzicerea totală a folosirii tetraetilplumbului în benzine; S.U.A., R. F. Germania, Anglia, Grecia, Norvegia și Australia. În măsura în care programele se vor realiza la nivelul anului 1990, se estimează că aproximativ 55% din consumul mondial de benzină va fi lipsit de plumb, situație în care necesarul de metilterțiarbutileter va atinge cel puțin 500 000 barili/zi. Producția de metilterțiarbutileter, chiar în ipoteza că se vor găsi fondurile necesare pentru realizarea investițiilor, este, totuși, limitată de disponibilul mondial de izobutilenă, care, după unele aprecieri, este mult mai redus.

În această situație, s-au făcut încercări de ameliorare a cifrei octanice a benzinelor, prin folosirea de adaosuri ca metanolul, etanolul, alcoolul butilic terțiar, toluenul și un amestec de etanol și acetat de metil.

În alegerea produselor ce pot fi adăugate benzinelor auto pentru creșterea indicelui octanic trebuie avut în vedere mai mulți factori ca, de exemplu, costul acestora, asigurarea bazei de materii prime, volatilitatea lor, miscibilitatea cu benzina, influența lor prin combustie asupra mediului înconjurător și activitatea lor corosivă, atît în fază lichidă, cît și de vapori, asupra materialelor folosite la construcția motorului autoturismelor și, în mod deosebit, a circuitului de alimentare a acestuia cu combustibil.

Un grup de cercetători de la compania Texaco au pus la punct un procedeu nou, catalitic, de obținere directă, din amestecul de oxid de carbon și hidrogen (care poate fi obținut atît din fracțiuni petroliere și gaze naturale, cît și din cărbuni) a unui amestec de alcooli C_1—C_3 și a esterilor lor, în vederea utilizării acestora ca adaos la benzine în locul tetraetilplumbului, cercetări pe linia obținerii directe a unor alcooli inferiori din gazul de sinteză modificînd catalizatorii folosiți în sinteza Fischer Tropsch fiind inițiate de mulți ani.

Astfel, compania Union Carbide a pus la punct un procedeu pentru obținerea etanolului și a altor compuși oxigenați din gazul de sinteză, prin folosirea rodiului pe suport de silicagel. Aceeași companie a studiat și comportarea unei noi clase de catalizatori omogeni pe bază de ruteniu, folosind drept promotori compuși halogenați și oxizi ai fosfinelor.

Compania Texaco, în noul său procedeu de obținere a amestecului de alcooli și esteri, folosește un sistem de catalizatori care, fiind în stare topită în condițiile de reacție date, permit realizarea alcoolilor și esterilor acestora, în condiții de cataliză omogenă. Principalul component al acestui sistem catalitic îl constituie oxidul de ruteniu sau dodecacarbonilul de triruteniu dispersat într-o sare cuaternară de amoniu sau fosfoniu topită, ca, de exemplu: bromura de tetrabutilfosfoniu sau iodura respectivă.

Folosirea unor alți liganzi sau modificatori duce la modificarea compoziției finale a produselor rezultate.

Atît compușii ruteniului, cît și sărurile cuaternare utilizate în acest sistem catalitic sînt solide la temperatura mediului ambiant, dar se topesc sub temperatura de lucru la care are loc oxosinteza (de obicei, între 200 și 250°C) situație în care sărurile cuaternare devin un mediu puternic polar, în care catalizatorul de ruteniu se dizolvă, devenind foarte activ.

În aceste condiții, catalizatorul are o mare productivitate (0,4 g/cm³, h) în proces continuu, iar gama de produse rezultate este foarte variată (alcooli, esteri, dioli și acizi carboxilici), în funcție de compoziția sistemului catalitic ales. Procedeul, după afirmațiile autorilor, mai prezintă și avantajul că alcoolii și esterii rezultați pot fi separați ușor de catalizatorul folosit, prin distilarea fracționată, catalizatorul solid recuperat fiind reciclat fără nici un tratament prealabil.

Din numeroasele experimentări efectuate folosind opt sisteme catalitice, mai multe presiuni și temperaturi de reacție și variind și raportul dintre oxid de carbon și hidrogen în gazul de sinteză utilizat, s-a ajuns la concluzia că cele mai avantajoase amestecuri rezultate sînt următoarele:

— amestecul A, care conține 46,6% metanol, 40,4% etanol, 1,4% *n*-propanol 2,3% acetat de etil, 0,7% acetat de metil, precum și 8,6% produși oxigenați superiori (incluzînd 1,3-dioxolan și alchilderivații săi) alcoximetani, alcoxietani, formiați și propionați de alchili);

— amestecul B, care conține 30,3% metanol, 21,1% etanol, 1,0% izopropanol, 2,2% *n*-propanol, 3,5% *n*-butanol, 1,9% *n*-pentanol, 13,4% acetat de metil, 15,5% acetat de etil, precum și 10,1% compuși oxigenați superiori (incluzînd acetatul de propil, alchilpropionați, dioxolani substituiți, mono- și dialcoxietani și dialcoximetani).

Condițiile de lucru optime sînt următoarele: temperatura de lucru 240°C, presiunea de lucru 450 at.

Pentru obținerea amestecului A, catalizatorul este dizolvat în *n*-butanol, iar raportul dintre oxidul de carbon și hidrogen este de 1: 2. Catalizatorul folosit este triruteniu dodecarbonil dizolvat în iodură de tetrabutilfosfoniu.

Costul materiilor prime pe litru de amestec A este cel mai redus, și anume, cu 0,20 $.

Pentru obținerea amestecului B, catalizatorul este dizolvat într-un solvent special (surfonic N-85), iar raportul dintre oxidul de carbon și hidrogen este de 1:1. Catalizatorul folosit este bimetalic (triruteniudodecarbonil + carbonil de cobalt) dizolvat în bromură de tetrabutilfosfoniu. Costul materiilor prime pe litru de amestec B este de 0,21 $.

Dintre cele două produse, produsul B are proprietăți corosive mai reduse și nu duce la formarea de polimeri sub formă de gume, cînd este amestecat cu benzina, în comparație cu produsul A. Noul procedeu a fost cercetat în fază de laborator, așa încît este de așteptat ca pe parcursul experimentării pe scară mai largă să fie îmbunătățit. Oricum, el deschide noi căi pentru utilizarea gazului de sinteză la obținerea unor produse ieftine, care să îmbunătățească proprietățile antidetonante ale benzinei, așa încît nu este imposibil ca pînă la sfîrșitul acestui deceniu amestecurile de alcooli-esteri obținute prin oxosinteză să devină produse industriale de mare tonaj.

M.L.

Hydroc. Proc. 1/1984

Redresarea producției de roci fosfatice se întrevede a decurge foarte lent

Primul semnal de redresare a producției mondiale de roci fosfatice a avut loc la sfîrșitul anului 1983 după ce, în anii 1981 și 1982, scăderea producției și a consumului de roci fosfatice a fost de-a dreptul brutală.

Ca urmare a unor studii efectuate de compania britanică Fertecon cu privire la evoluția consumului și producției mondiale de roci fosfatice în perioada 1985—1995, se desprind următoarele concluzii:

— ca urmare a reducerii consumului de roci fosfatice din anii 1981 și 1982, prețul rocilor fosfatice s-a redus, de asemenea, situație în care principalii producători au renunțat la investițiile axate pe dezvoltări de noi capacități de producție în anul 1983. În urma acestor renunțări, se consideră că, față de previziunile anterioare, capacitatea mondială de producție a rocilor fosfatice va fi cu circa 8 mil. t/an mai mică în 1985 și cu circa 10 mil. t/an în anul 1990.

Chiar în ipoteza că prețurile rocilor fosfatice vor crește în următorii doi-trei ani, capacitățile prevăzute cert a se dezvolta nu vor fi utilizate integral așa încît cu toate renunțările la

noi dezvoltări anunțate, va continua să existe un excedent de capacități de producție, așa cum rezultă din tabelul 1, unde cifrele reprezintă milioane tone roci fosfatice.

Tabelul 1

Continente	1985		1990		1995	
	Capacitate	Consum	Capacitate	Consum	Capacitate	Consum
Europa	32,1	62,9	38,7	72,0	45,3	80,0
Africa	50,9	14,1	60,1	18,8	72,3	21,8
Cele 2 Americi	69,2	48,7	74,0	54.0	75,4	58,6
Asia și Oceania	36,4	34,8	43,4	43,6	50,3	52,7
Total mondial	188,5	160,6	216,1	188,4	243,3	213,0
Total P_2O_5	59,5	51,1	68,2	59,5	76,3	67,0
Total roci țări socialiste	48,1	57,4	58,7	69,5	71,6	83,3

Din examinarea acestei prognoze se desprind următoarele aspecte:

— excedentul de capacități de producție de roci fosfatice scade de la 17,5%, în anul 1985, la 16%, în 1990, și, respectiv la 15%, în 1990;

— ponderea capacităților de producție a rocilor fosfatice a țărilor socialiste în capacitățile mondiale de producție crește de la 25,3%, în 1985, la 29,7%, în anul 1995;

— ponderea consumului de roci fosfatice al țărilor socialiste în consumul mondial de roci fosfatice crește de la 35,7%, în anul 1985, la 39%, în 1995;

— în decursul deceniului 1985—1995, capacitățile mondiale de producție a rocilor fosfatice cresc cu circa 28%, în timp ce consumul mondial de roci fosfatice se apreciază că va crește cu 32%, situație în care indicele mediu anual de creștere a consumului mondial de roci fosfatice va fi sub 3%, indice ce apare a fi foarte modest dacă se au în vedere necesitățile de hrană ale omenirii și, în special, ale țărilor slab dezvoltate.

În ceea ce privește prețurile rocilor fosfatice, acestea au manifestat, în ultimele luni, o ușoară tendință de creștere, însă nu la nivelul sperat de producători. Astfel, producătorii de roci fosfatice din S.U.A. au solicitat importatorilor vest-europeni o majorare a prețului cu 5 $/t, spor ce nu a putut fi acceptat, cu atît mai mult cu cît monedele vest-europene au fost depreciate în raport cu dolarul. Marocul a cerut o majorare de preț de 3 dolari/t, care, de asemenea, nu a fost acceptată, majoritatea tranzacțiilor încheiate în primul semestru al acestui an fiind făcute cu o majorare a prețurilor de 1—2 $/t.

Această creștere a prețurilor rocilor fosfatice, care ar stimula creșterea capacităților de producție, frînează creșterea consumului de roci fosfatice, așa încît un indice mediu anual de creștere a consumului de numai 2—3% apare pe deplin justificat.

M.L.

ECN. nr. 1118/1984

Prevederi de dezvoltare lentă a consumului vest-european de cauciucuri sintetice

Institutul Internațional al Producătorilor de Cauciuc Sintetic (IISRP) a dat publicității un studiu cu privire la evoluția consumului de cauciucuri sintetice în țările vest-europene, din care se desprind următoarele concluzii, destul de pesimiste pentru țările vest-europene:

— cauciucurile sintetice de uz general ca, de exemplu, cauciucul butadienstirenic sau cel butadien-alfametilstirenic vor cunoaște în perioada 1983—1988, pe piața vest-europeană, un indice de creștere a consumului mai mic decît cel de creștere a producției totale industriale.

Numai cauciucurile speciale și, în mod deosebit, cauciucul etilenpropilenic vor cunoaște indici medii anuali de creștere a consumului ceva mai mari decît indicii medii de creștere a producției totale industriale. În mod deosebit, cauciucul etilenpropilenic va cunoaște o creștere a consumului de 15%, de la 125 000 t, în 1983, la circa 144 000 t, în 1988 (un indice mediu anual de sub 5%).

În această conjunctură, se apreciază că în țările vest-europene capacitățile de producție a instalațiilor de cauciucuri sintetice vor continua să rămînă neutilizate pînă la sfîrșitul perioadei analizate, situație în care nu se întrevede realizarea unor noi capacități de producție.

Evoluția consumului de cauciucuri sintetice în țările vest-europene, în mii tone, în perioada 1982—1988 este indicată în tabelul 1.

Tabelul 1

Sortul	1982	1983	1984	1988
Cauciuc stirenbutadienic uscat	577	583	588	613
Cauciuc stirenbutadienic latex	105	106	108	115
Cauciuc polibutadienic	210	218	222	235
Cauciuc etilenpropilenic	121	125	127	144
Cauciuc policloroprenic	82	80	79	76
Nitrilcauciuc solid	59	59	60	64
Nitrilcauciuc latex	12	12	13	13
Alte cauciucuri sintetice inclusiv poliizoprenic	211	210	212	223
Total cauciucuri sintetice	1 377	1 393	1 409	1 483
Cauciuc natural	806	826	835	865
Consum total de cauciucuri natural și sintetic	2 183	2 219	2 244	2 348

Din examinarea acestui tabel rezultă că, în perioada celor 7 ani analizați (1982—1988), creșterea consumului de cauciucuri în țările vest-europene va fi în medie de sub 1% pe an, ceea ce, de fapt, înseamnă o stagnare a consumului (106 000 t, în 7 ani). De fapt, acest fenomen este o reflectare a evoluției producției de autoturisme (principalul consumator) din țările respective, care se situează tot la un nivel stagnant.

De remarcat este faptul că ponderea consumului de cauciucuri sintetice în consumul total de cauciucuri al țărilor vest-europene continuă să rămînă practic neschimbată (de la 63,1%, în 1982, la 63,2%, în 1988).

Poate că mai interesantă din punctul de vedere al asigurării cu materii prime decît evoluția consumului de cauciucuri sintetice în țările vest-europene este concluzia unui studiu întocmit de compania nord-americană Hudson, cu privire la evoluția producției și consumului mondial de butadienă, în perioada 1983—1990 din care rezultă că, în măsura în care estimările sînt corecte, deficitul mondial de butadienă va crește de la 9 000 t, în anul 1983, la 223 000 t, în anul 1990.

Conform acestui studiu, necesarul mondial de butadienă, exprimat în tone și defalcat pe consumatori, este următorul:

	1983	1987	1990
Butadienă pentru elastomeri	2 725 000	3 056 000	3 336 000
Butadienă pentru alte utilizări	796 000	911 000	1 007 000
Total necesar de butadienă	3 521 000	3 967 000	4 343 000

Faţă de acest necesar, producţia mondială de butadienă, exprimată în tone şi defalcată pe principalele resurse (dehidrogenarea fracţiunii C4 şi subprodus provenit din instalaţiile de cracare pentru obţinerea etilenei), este următoarea:

	1983	1987	1990
Butadienă prin dehidrogenare	95 000	207 000	273 000
Butadienă subprodus de piroliză	3 417 000	3 631 000	3 847 000
Total prod. de butadienă	3 512 000	3 838 000	4 120 000
Total deficit de butadienă	9 000	129 000	223 000

Cauzele ce vor genera creşterea deficitului mondial de butadienă sînt:

— ca urmare a creşterii preţurilor energiei şi a fracţiunii C4 supusă dehidrogenării, acest procedeu a devenit necompetitiv, în comparaţie cu butadiena rezultată ca subprodus de la instalaţiile de piroliză pentru etilenă ce folosesc ca materii prime hidrocarburi lichide, aşa încît, începînd din anul 1979, capacităţi noi de producţie de dehidrogenare pentru obţinerea butadienei nu s-au mai construit decît în foarte mică măsură, iar cele existente au fost parţial închise;

— deşi în multe ţări industrializate există capacităţi excedentare pentru obţinerea etilenei prin piroliza hidrocarburilor lichide, în unele ţări, ce dispun de rezerve mari de etan şi de gaze de sondă, se construiesc instalaţii noi de piroliză, din care etilena va rezulta la costuri, desigur, mai mici, dar proporţia foarte redusă de butadienă rezultată ca subprodus din aceste materii prime face ca butadiena să nu fie recuperată din gazele reziduale ce sînt folosite drept combustibil, aşa încît din aceste noi instalaţii nu se întrevede o producţie suplimentară de butadienă. În această situaţie se află noile instalaţii din Mexic, Canada şi ţările Orientului Mijlociu. Pentru lichidarea dificitului mondial de butadienă, este necesară recuperarea acesteia din gazele reziduale de la noile pirolize, precum şi redeschiderea unor instalaţii de dehidrogenare a fracţiunii C4, închise în ultimii ani.

ECN 1118, 1120/1984

M. L.

Tendinţe actuale şi de perspectivă în utilizarea gazelor naturale

În ultimii douăzeci de ani, gazele naturale au căpătat o importanţă tot mai mare în ţările industrializate, ca înlocuitor al produselor petroliere, atît în scopuri energetice, cît şi în industria chimică şi, în special, la fabricarea amoniacului, ureei şi metanolului.

Ca urmare, în toată această perioadă s-au extins masiv exploatările rezervelor cunoscute şi s-au construit zeci de mii de kilometri de reţele de distribuţie în paralel cu o intensificare vădită a activităţii de explorare pentru depistarea unor noi zăcăminte.

Cel mai elocvent exemplu al acestei ample acţiuni ce se desfăşoară pe plan mondial îl constituie faptul că, într-o perioadă de numai patru ani (ianuarie 1978 — ianuarie 1981), rezervele mondiale certe de gaze naturale au crescut cu circa 32% (de la 66509 mrd.m³, la 88054 mrd.m³).

Pe zone geografice, conform unui studiu publicat în revista Nitrogen nr. 148/1984, repartiţia rezervelor certe de gaze naturale, în mrd.m³ şi în procente din rezervele mondiale totale, la începutul anului 1983, a fost cea din tabelul 1 iar evoluţia volumului de gaze naturale extrase în anii 1981—1982 a fost cea din tabelul 2, în mrd.m³, pentru anul 1982 indicîndu-se şi ponderea producţiei pe zone geografice din producţia mondială.

Tabelul 1

	mrd. m³	%
Uniunea Sovietică	34 500	39,2
Celelalte ţări socialiste din Europa	667	0,7
Europa de Vest	4 367	5,0
S.U.A.	5 765	6,5
Canada	2 591	2,9
America Latină	5 319	6,0
Orientul Mijlociu	22 880	26,0
Restul ţărilor din Asia	5 123	5,8
Africa	5 778	6,6
Oceania	1 064	1,2

Tabelul 2

	1981	1982	%
	mrd. m³	mrd. m³	
Total mondial din care:	1 549,2	1 524,7	100
Uniunea Sovietică	464,9	500,8	32,8
Celelalte ţări socialiste din Europa	57,3	62,6	4,1
Europa de Vest	188,7	172,5	11,3
S.U.A.	543,3	497,2	32,6
Canada	72,3	69,7	4,6
America Latină	68,0	71,8	4,7
Orientul Mijlociu	50,2	38,3	2,5
Restul ţărilor din Asia	61,7	63,1	4,1
Africa	30,6	35,0	2,3
Oceania	12,4	13,9	0,9

Din examinarea celor două tabele, rezultă, în mod evident că primul loc în lume, în ceea ce priveşte rezervele certe şi volumul producţiei, îl ocupă Uniunea Sovietică.

Din punctul de vedere al rezervelor, locul al doilea îl ocupă ţările din Orientul Mijlociu, în timp ce din punctul de vedere al volumului producţiei, locul al doilea îl ocupă S.U.A. Este util de semnalat faptul că, la nivelul rezervelor certe, existente la 1 ian. 1983, şi la nivelul producţiei anului 1982, rezervele respective asigură pentru Uniunea Sovietică o exploatare de 69 de ani, iar pentru S.U.A. o exploatare de circa 12 ani.

Din datele recente cu privire la volumul extracţiei din anul 1983, cînd producţia de gaze naturale a Uniunii Sovietice a atins circa 567 mrd.m³ rezultă, în mod evident, că această ţară este singura mare producătoare de gaze naturale din lume. Peste 70% din rezervele certe de gaze naturale ale Uniunii Sovietice sînt amplasate în vestul Siberiei, aşa încît pentru exploatarea şi transportul lor în Europa s-au construit reţele magistrale, de peste 5 000 km.

Uniunea Sovietică exportă o parte din producţia sa de gaze naturale în Austria, R. F. Germania, Italia, Franţa şi Elveţia. Este binecunoscută evoluţia explozivă a preţului ţiţeiului pe plan mondial (în ultimii 11 ani, preţul ţiţeiului a crescut de 16,58 ori) precum şi amplele acţiuni ce s-au iniţiat pe plan mondial pentru reducerea consumului de resurse energetice, în general, şi de ţiţei, în special, în cadrul actualei crize a economiei mondiale. Acţiunea de reducere a consumului de hidrocarburi a dus, inerent, şi la o scădere a volumului de extracţie a gazelor naturale în S.U.A., Canada şi ţările vest-europene, situaţie în care se manifestă şi tendinţe de reducere a importurilor, de gaze naturale din Uniunea Sovietică în ţările vest-europene, faţă de previziunile iniţiale. Astfel, în afara unui export anual de circa 25,5 mrd.m³ prin reţelele de conducte existente, prin noile conducte ce pot alimenta ţările vest-europene cu gaze naturale din zăcămintele din vestul Siberiei, s-a prevăzut iniţial un export de încă 40 mrd.m³ anual de gaze naturale. Contractele recent

încheiate, însă, prevăd cantităţi ceva mai mici. Astfel, R. F. Germania care preconiza un import de 12 mrd.m³/an, înaintea construcţiei noii magistrale de gaze, a contractat numai 10,5 mrd.m³/an.
Franţa a contractat 8 mrd.m³/an, începînd din 1984, iar Austria a contractat pentru acest an un import de gaze siberiene de numai 1,5 mrd.m³, cu opţiunea de a suplimenta contractul cu încă 1 mrd.m³/an.
Conform unui studiu întocmit de Comunitatea Economică Europeană, privind consumul de gaze naturale în mrd.m³/an în 1990 şi repartiţia acestuia pe producţie proprie şi importul de gaze naturale din Uniunea Sovietică, rezultă, conform tabelului 3, următoarele:

Tabelul 3

Ţara	Consum total	Producţie proprie	Import din U.R.S.S.	% Import U.R.S.S. din consum total
R. F. Germania	68	17,5	20	29,4%
Franţa	42,9	3,1	12	28,0%
Italia	45,5	7,8	15,0	33,0%
Olanda	38,0	75,8	—	—
Anglia	61,5	45	—	—
Belgia	12,7	—	0,5	3,9%

În R. F. Germania, Anglia, Franţa, Italia şi Belgia, diferenţa dintre consumul total şi producţie proprie plus importul din Uniunea Sovietică urmează a fi acoperit de la alţi exportatori (în principal Olanda), care are o producţie de gaze naturale ce va depăşi consumul propriu.
Conform acestei prognoze, rezultă că, la nivelul anului 1990, R. F. Germania va deveni cel mai mare importator de gaze naturale din Uniunea Sovietică (20 mrd.m³ anual), urmată de Italia (15 mrd.m³/an) şi de Franţa (12 mrd.m³/an) aceste ţări importînd circa o treime din necesarul de gaze naturale din Uniunea Sovietică.
Alte ţări exportatoare de gaze naturale, care se prevăd a alimenta ţările vest-europene, sînt Algeria, Norvegia şi Libia.
Problema preţului gazelor naturale nu este mai puţin controversată decît a fost şi continuă să fie problema preţului ţiţeiului. Producătorii de gaze naturale susţin necesitatea corelării preţului acestuia cu preţul ţiţeiului brut, în echivalent caloric, dar importatorii oferă preţuri mai mici, pe considerentul că majoritatea acestuia este importat în scopuri energetice şi că distribuţia lui pe conducte implică mari cheltuieli de investiţii, ca urmare a extinderii reţelelor de conducte.

Astfel, la sfîrşitul anului 1981, R. F. Germania şi Franţa au contractat cu Uniunea Sovietică livrarea de gaze naturale la un preţ de 4,75 $/mil. BTU, respectiv, sub echivalentul în calorii al preţului ţiţeiului saudit din acea perioadă, de 5,30 $/mil. BTU.

Reducerea preţului ţiţeiului cu 15% în primul trimestru al anului 1983 de către ţările membre OPEC, a ridicat noi probleme în privinţa preţului gazelor naturale.

La începutul anului 1982, Italia a contractat cu Tunisia livrarea de gaze naturale la un preţ de 4,41 $/mil. BTU, în condiţii f.o.b., care duce, de asemenea, la un preţ de 5,10 $/mil. BTU franco Italia, iar Franţa a contractat, la acelaşi preţ, importul de gaze naturale din Algeria. O altă ţară exportatoare de gaze naturale, care tinde să-şi extindă volumul extracţiei, este Norvegia, care exportă în prezent circa 23 mrd.m³/an.

Din această cantitate, circa 10 mrd.m³/an sînt exportate în Anglia. În prezent, se fac mari investiţii pentru punerea în funcţiune a unor noi zăcăminte la Statfiord, care vor permite, după anul 1986, extinderea volumului exportului la peste 30 mrd.m³/an, situaţie în care se vor livra cantităţi mari de gaze naturale R. F. Germaniei. De asemenea, se prevede începerea exploatării rezervelor de gaze naturale de pe coasta de sud-vest, care vor compensa tendinţa de epuizare a zăcămintelor submarine din Marea Nordului ale Angliei şi Olandei.
Aceste zăcăminte se află, însă, la adîncimi de circa 300 m sub nivelul mării, astfel încît costul exploatării şi preţul de livrare se va mări.
În eventualitatea creşterii preţului de livrare, se va extinde exploatarea zăcămintelor ale căror costuri, în prezent, sînt încă mari, făcîndu-le ineficiente.
Legat de procesul de extindere a utilizării gazelor naturale în ţările vest-europene, este util de semnalat ponderea acestora în totalul materiilor prime folosite în industria chimică. Conform unui studiu întocmit de Consiliul European al Federaţiei Fabricanţilor de Produse Chimice (CEFIC), în anul 1984, gazele naturale au o pondere de 31% din totalul materiilor prime folosite în industria chimică din Italia, 24% din cele folosite în industria chimică din Franţa şi 15% din cele folosite în industria chimică din R. F. Germania. Ţinînd seama de această pondere, şi în mod deosebit de faptul că majoritatea producţiei de amoniac, uree, şi metanol din aceste ţări se realizează pe bază de gaze naturale, evoluţia preţurilor gazelor naturale are o însemnătate deosebită.
În prezent, datorită variaţiei mari de preţuri a gazelor naturale pe piaţa vest-europeană, eficienţa producţiei de amoniac pentru export pe terţe pieţe este greu de determinat. În Olanda, de exemplu, se practică un preţ preferenţial redus pentru gazele naturale destinate numai producţiei de produse chimice pentru export, situaţie în care această ţară a exportat în ultimul deceniu cantităţi mari de îngrăşăminte chimice azotoase în afara Europei şi cantităţi mai mici în alte ţări vest-europene. Realizarea unor noi capacităţi mari de producţie în alte zone ce dispun, de asemenea, de zăcăminte de gaze naturale ieftine în ultimii zece ani a dus la tendinţa reducerii exportului de îngrăşăminte azotoase din Olanda în ţările din afara Pieţei comune şi la creşterea exportului în cadrul ţărilor membre ale acestei organizaţii.
O situaţie preferenţială similară a fost creată în Anglia pentru compania ICI, care, în cadrul unui contract pe termen lung încheiat cu compania British Gas, a obţinut, ani de-a rîndul, gaze naturale la un preţ mai redus decît alţi consumatori.
Din studiile făcute, rezultă, că, în anii viitori, ţările vest-europene devin din ce în ce mai dependente de importul de gaze naturale. În această situaţie, dificultăţile pe care le vor întîmpina în exportul îngrăşămintelor cu azot pe terţe pieţe vor spori, mai ales că în comerţul internaţional au apărut noi producători de îngrăşăminte cu azot ce dispun de mari rezerve proprii de gaze naturale, uşor de exploatat şi, în consecinţă, mai ieftine.

Conform unor date preliminare, în anul 1982/83 exporturile de îngrăşăminte cu azot al ţărilor vest-europene între acestea au atins circa 2,76 mil.t N, iar exportul pe terţe pieţe 1 mil.tN. În aceeaşi perioadă, importul de îngrăşăminte azotoase al ţărilor vest-europene de pe terţe pieţe a atins 600 000 t N, în timp ce consumul total propriu a atins 10,51 mil.t, situaţie în care importul propriu-zis din afara ţărilor membre ale Pieţii comune a fost, de fapt, de sub 6%.

În ceea ce priveşte balanţa amoniacului a ţărilor vest-europene, trebuie menţionat faptul că, în timp ce exportul în afara acestor ţări a atins în anul 1982 numai 300 000 t N, importul de amoniac din afara acestor ţări a atins aproape 2 mil.t N, cel mai important furnizor fiind Uniunea Sovietică urmată de Mexic, Canada şi alte ţări.

Ţinînd seama de faptul că, în viitorul apropiat, noii mari exportatori de amoniac (printre care figurează, în afara celor trei ţări menţionate, şi statele din Orientul Mijlociu şi din Nordul Africii) îşi măresc capacităţile de producţie, în continuare, nu este exclus ca ţările vest-europene să fie constrînse să iniţieze o nouă raţionalizare a producţiei proprii de amoniac, limitînd instalaţiile în funcţiune la acelea care prin modernizare pot face faţă concurenţei, pentru acoperirea nevoilor proprii.

M. L.

Nitrogen 148/1984

• tehnico-științifice

Un nou procedeu de obținere a azotatului de amoniu cu consumuri energetice reduse

Azotatul de amoniu este unul din cele mai vechi tipuri de îngrășăminte cu azot și continuă să fie larg utilizat, mai ales în țările din emisfera nordică cu un climat temperat. El se obține, de multe decenii, prin neutralizarea acidului azotic cu amoniac. Din proces rezultă și apă provenită atît din reacția de neutralizare cît și din cea introdusă odată cu acidul azotic. Indiferent de forma și procedeul cu care se condiționează azotatul de amoniu rezultat, acesta trebuie supus în prealabil concentrării, pentru obținerea unei topituri cu un conținut de 99,7% azotat de amoniu. În procedeele convenționale, căldura de reacție rezultată din neutralizarea celor doi reactanți este folosită la obținerea aburului care este utilizat la concentrarea soluției de azotat de amoniu.

Compania vest-germană Didier a elaborat un nou procedeu de fabricare a azotatului de amoniu, denumit procedeul AN—DE, în care căldura rezultată din reacția de neutralizare este utilizată direct în instalația de evaporare prin reciclarea în circuit închis a soluției de azotat de amoniu fierbinte din reactorul de neutralizare prin spațiul intertubular al evaporatorului.

Acidul azotic utilizat la neutralizare are o concentrație de 60% și se introduce în reactor (de formă cilindrică, vertical) printr-un racord montat lateral la partea inferioară a acestuia. Printr-un racord similar, amplasat sub cel de introducere a acidului azotic, se introduce amoniacul gaz. În partea opusă a acestui racord, se află racordul prin care soluția de azotat de amoniu se reîntoarce de la cel de-al doilea evaporator, unde a încălzit prin spațiul intertubular soluția de azotat de amoniu supusă concentrării, care circulă prin spațiul tubular. Reactorul de neutralizare mai este echipat cu un racord lateral, la partea superioară, pe unde se evacuează soluția fierbinte de azotat de amoniu destinată încălzirii evaporatorului. Circulația acestei soluții se realizează cu ajutorul unei pompe. Deasupra racordului menționat, se mai află un al patrulea racord de evacuare a soluției de azotat de amoniu, ce se trimite la evaporare.

Instalația de evaporare este echipată cu trei evaporatoare, de tip fascicul tubular. În primul evaporator, soluția de azotat de amoniu destinată concentrării se introduce pe la partea superioară a acestuia și se evacuează pe la partea inferioară, de unde este trimisă, cu ajutorul unei pompe, la cel de-al doilea evaporator, unde soluția este introdusă pe la partea superioară a acestuia și evacuată pe la partea inferioară. De aici, tot cu ajutorul unei pompe, soluția de azotat de amoniu este trimisă la cel de-al treilea evaporator, unde pătrunde pe la partea superioară și este evacuată pe la partea inferioară, la o concentrație de 99,7%. Atît primul, cît și cel de-al treilea evaporator sînt legate de cîte un condensator barometric.

Circuitul de încălzire a evaporatoarelor, realizat cu ajutorul unui circuit închis de soluție de azotat de amoniu din reactor, circulă în contracurent cu cel de evaporare, de la reactor la al treilea evaporator și de aici la al doilea evaporator și, apoi, se reintroduce în reactor. Temperatura de ieșire din reactor a acestui circuit este de 180°C

Procesul este controlat în reactor în așa fel încît presiunea de lucru este tot timpul menținută peste cea la care soluția fierbe la temperatura de lucru din reactor. În aceste condiții, în tot timpul reacției de neutralizare, în reactor nu se formează vapori, situație în care nu mai apare necesitatea unor utilaje pentru separarea azotatului de amoniu antrenat (filtre) sau pentru separarea amoniacului antrenat (instalații de desorbție cu refierbătoare, răcitoare de reflux etc,), ca în procedeele convenționale.

În reactor, procedeul de neutralizare și, respectiv, cantitatea de căldură degajată se reglează prin reglarea debitului de amoniac la un debit constant de acid azotic.

Variațiile de concentrație a acidului azotic introdus se corectează automat, cu ajutorul unui computer mic, echipat cu un senzor, care îi reglează debitul pentru a menține temperatura între 180—185°C, fără ca masa de reacție să înceapă să fiarbă.

Bilanțul de materiale pentru o instalație de azotat de amoniu 100% cu o capacitate de producție de 1000 t/zi este următorul:

Acid azotic 60%, la 40°C, t/h 54,69
Amoniac anhidru, la 20°C, t/h 8,87
Din reactor rezultă 63,56 t/h azotat de amoniu de 65,6%, la temperatura de 185°C și la presiunea de 6,1 at, care se introduce în instalația de evaporare, de unde, în final, rezultă 41,80 t/h azotat de amoniu de 99,7%, la temperatura de 175°C și 0,07 at. Din proces rezultă, de asemenea, 21,76 t/h condens, la temperatura de 60°C. Din punctul de vedere al valorii investiției, datorită reducerii numărului de utilaje în raport cu cele folosite în instalațiile convenționale, procedeul descris prezintă avantaje certe, care sînt ilustrate în tabelul 1, în mărci vest germane, în comparație cu o instalație convențională de aceeași capacitate de producție (1000 t/zi azotat de amoniu de 99,7%).

În tabelul 2 se face o comparație de consumuri specifice între cele două procedee pentru instalații de aceeași capacitate ca în tabelul 1.

Ținînd seama de prețurile utilităților de pe piața vest-germană în anul 1983, costul utilităților prin procedeul AN—DE revine la 22% din cel realizat prin procedeele convenționale.

Acest nou procedeu confirmă, încă o dată, preocuparea intensă a specialiștilor de a reduce, în continuare, consumurile energetice, chiar în cazul unor procese chimice relativ simple și care se industrializează de multe decenii, pornindu-se de la premisa că nici un efort nu este prea mare pentru optimizarea consumurilor energetice.

Nitrogen 148/1984

M.L.

Tabelul 1

	Procedeul AN-DE	Procedeul convențional
Total investiție	2 561 000	3 311 000
din care		
Recipiente	531 000	930 000
Schimbătoare de căldură	550 000	670 000
Pompe și alte echipamente	250 000	214 000
Rezervoare	1 230 000	1 497 000

Tabelul 2

	Procedeul AN-DE	Procedeul convențional
Energie electrică (putere instalată) kW	154	58
Aburi consum t/h	0,3	6,25
Apă de răcire, m³/h	1 040	1 250

Noi aspecte ale poluării apelor cu azotați

În ultimii ani, s-a constatat o creștere a conținutului de azotați în apele rîurilor și fluviilor din zonele în care se aplică îngrășăminte cu azot pe scară largă, care au un efect nociv asupra oamenilor atunci cînd apa potabilă este obținută din aceste resurse. Din studiile efectuate, a rezultat că apele potabile conținînd cantități mari de azotați sînt periculoase, mai ales pentru copii.

Ca urmare a acestei situații, Organizația Mondială a Sănătății a recomandat de mai mulți ani ca nivelul maxim al conținutului de azotați în apă să nu depășească 50 mg/l NO_3 (11,3 mg N/l), iar în situații deosebite, 100 mg./l NO_3 (22,6 mg N/l). Studii mai recente, însă, au dovedit că în aceste condiții, apele potabile sînt toxice și, ca urmare, în vestul Europei se propune reducerea nivelelor recomandate de Organizația Mondială a Sănătății la jumătate, respectiv, 25 mg/l NO_3 (5,7 mg N/l) iar, în situații deosebite, 50 mg/l NO_3 (11 mg/l N), limite ce se aplică începînd din 1985. Specialiștii britanici care se ocupă de prevenirea poluării mediului înconjurător au întocmit în 1983 un studiu din care rezultă că, în ultimii ani, conținutul în azotați al Tamisei a crescut în mod îngrijorător de la 2,5 mg/l N în 1928, la 8 mg/l N în 1978, și, dacă nu se iau măsuri corespunzătoare, acesta se consideră că va atinge nivelul recomandat de Organizația Mondială a Sănătății (care este apreciat în prezent ca nesatisfăcător), în cursul deceniului următor.

Din același studiu rezultă că, în Anglia, pentru reducerea conținutului de azotați al apelor potabile, în următorii 20 de ani sînt necesare investiții, estimate în prețuri 1982, între 200 și 1600 mil. lire sterline.

Din același studiu, care a examinat și problema oxizilor de azot din atmosferă, oxizi care contribuie la formarea ploilor acide (cu toate efectele negative pe care acestea le au asupra mediului înconjurător), rezultă o tendință de creștere a emisiunilor de oxizi de azot, care trebuie, de asemenea, înlăturată.

Conform datelor prezentate din tabelul 1 emisiunile de oxizi de azot în atmosferă, exprimate în mii tone NO, sînt, în Anglia, în creștere:

Volumul emisiunilor de oxizi de azot în atmosferă ar fi fost mai mare dacă în ultimii ani, Anglia nu ar fi trecut masiv la înlocuirea fracțiunilor petroliere și chiar a cărbunilor cu gaze naturale, a căror gaze de ardere au un conținut mai redus de oxizi de azot. Oricum, un volum mediu de noxe/zi de aproape 4000 t oxizi de azot în atmosfera unei țări constituie, pentru cei în cauză, un semnal de alarmă.

Nitrogen 148/1984

M.L

Un nou procedeu de purificare prin cristalizare

Societatea Kobe Steel a pus la punct un nou procedeu de cristalizare la presiune înaltă, care va fi utilizat într-o instalație, cu o capacitate de 500 t/an, pentru producerea *p*-crezolului, dintr-un amestec de *m*-crezoli. Acest procedeu, denumit Finecry, va putea fi folosit pe scară industrială pentru purificarea substanțelor chimice, în medicină, parfumerie, coloranți și produse agricole. Tehnologia constă din utilizarea presiunii pentru purificarea materiei prime lichide, care conține impurități. Cînd substanțele dorite cristalizează, impuritățile sînt forțate să iasă din cristal și să se condenseze în lichidul rezidual, care este apoi îndepărtat. Societatea Kobe menționează că metodele convenționale de distilare sau cristalizare prin răcire nu sînt practicabile dacă materialele ce trebuie separate au puncte de fierbere sau de înghețare apropiate. Prin acest nou procedeu, se pot obține substanțe cu o puritate de 100% după o singură aplicare a procedeului. Timpul de prelucrare este de 2—5 min și cheltuielile de investiție sînt reduse la jumătate sau chiar mai puțin decît pentru procedeele convenționale, deoarece nu sînt necesare încălzirea și răcirea.

ECN nr. 1132, mai 1984, p. 20

L.B.

Tabelul 1

	1965	1970	1975	1980
Sursa;				
— mijloace de transport cu benzină	157	203	230	273
— mijloace de transport cu motorină	48	62	67	72
— gospodării cu cărbuni	71	49	28	22
— gospodării cu gaze	8	15	25	36
— gospodării cu păcură	3	4	4	3
— instalații industriale cu păcură	259	352	286	228
— instalații industriale cu cărbune	282	156	77	63
— instalații industriale cu gaze	9	14	26	33
— termocentrale cu hidrocarburi	46	86	75	38
— termocentrale cu cărbuni	464	514	497	597
Total emisiuni	1345	1455	1315	1365

Innobilarea rocii fosfatice cu ajutorul procedeului Polcal

În vederea prelucrării ulterioare, unele roci fosfatice sînt calcinate, pentru îndepărtarea conținutului mare de materiale organice, care ar colora acidul fosforic produs și de asemenea, ar avea un efect dăunător în procesele de prelucrare. Întrucît calcinarea se realizează într-un cuptor rotativ care necesită multă energie, aceasta reprezintă o operație costisitoare. Procedeul Pocal, pus la punct de Krupp Polysius AG din R. F. Germania, reprezintă un mijloc de calcinare a materialului fără să se utilizeze un cuptor rotativ, ceea ce înseamnă un consum mai scăzut de căldură. Acest procedeu este destinat tratării unor materiale, cum sînt rocile fosfatice, care au o dimensiune a particulelor sub 2 mm. În esență, sistemul cuprinde un preîncălzitor de gaz-suspensii cu cîteva cicloane aranjate vertical, un calcinator și unul sau mai multe cicloane pentru răcirea produsului. Materia primă măcinată, împreună cu praful reciclat de la unitatea de curățire, este alimentată pneumatic într-o conductă de gaz, între cele două cicloane mai înalte din seria de cicloane care formează preîncălzitorul de gaz-suspensii. Numărul de cicloane depinde de utilizare. Gazele urcă prin conductă și duc materialul în ciclonul de sus, unde acesta este îndepărtat din fluxul de gaze și cade, prin gravitate, printr-un jgheab, într-o altă conductă de gaz așezată mai jos. Fluxul de gaz trece într-o instalație de eliminare a prafului. Materia primă solidă coboară apoi prin următoarele cicloane în calcinator. În timpul trecerii prin seria de cicloane, temperatura materialului crește, datorită căldurii gazelor care curg ascendent. Calcinatorul constă dintr-o conductă verticală, lungă de 25 m, care duce, printr-o conductă în formă de U, în ciclonul de la baza preîncălzitorului. Aerul cald care iese din ciclonul de răcire și gazele calde generate în camera de combustie duc materialul preîncălzit pînă la calcinatorul dintre cele două sau trei arzătoare, care injectează direct combustibilul în calcinator. Camera de combustie este necesară, de fapt, numai la pornire, sau cînd se lucrează la temperaturi scăzute. Combustibilul injectat în calcinator se aprinde instantaneu în gazul cald, după care materialul este calcinat într-o fracțiune de secundă, colectat în ciclonul de la baza preîncălzitorului și apoi alimentat în ciclonul de răcire. Produsul calcinat este fie răcit sub 100°C, într-un răcitor cu strat fluidizat, înainte de depozitare, fie alimentat într-o unitate de brichetare caldă. Întregul sistem este instalat într-un turn de oțel sau din beton armat. Procedeul Pocal, în afară de avantajul că are un consum de căldură mai mic, necesită investiții mai mici, spații mai mici, cheltuieli de reparație și întreținere mai mici și o mai mare flexibilitate în controlul calității produsului.

Phosphorus and Potassium, nr. 132, iul.—aug. 1984, p. 33

L.B.

Substanțe chimice speciale fabricate de BASF

Pentru a satisface cererea de pe piață pentru anumite produse chimice speciale, societatea BASF va extinde instalația de producție a 1,4-butandiolului de la Ludwigshafen și de la Geismar — Louisiana, S.U.A. Capacitatea de producție de la Ludwigshafen va fi extinsă de la 70 000 la 90 000 t/an. Capacitatea de distilare va fi ținută la 110 000 t/an. În S.U.A., capacitatea de producție a 1,4-butandiolului va crește de la 30 000 la 40 000 t/an, în anul 1985, și, mai tîrziu, la 55 000 t/an. De asemenea, în S.U.A. vor intra în funcțiune, în anul 1985, noi instalații pentru fabricarea gama-butirolactonei și *n*-metilpirolidonei, utilizînd butandiolul ca materie primă. Noile instalații reprezintă o treaptă importantă în diversificarea liniei de producție.

Gama-butirolactona este un intermediar pentru produsele farmaceutice și agrochimice. N-metilpirolidona se utilizează ca mediu de extracție în procedeele de separare petrochimice.

Instalațiile de producere a butandiolului utilizează procedeul Reppe, pus la punct de BASF. Materiile prime sînt acetilena și formaldehida. 1,4-Butandiolul se utilizează pentru producerea poliesterilor speciali, ca materiale de pornire pentru poliuretanii de calitate superioară, precum și pentru materiale speciale (polibutilentereftalat), plastifianți, rășini poliesterice nesaturate și rășini pentru vopsele. De asemenea, se utilizează în formularea elastomerilor poliuretanici și ca medii de reacție pentru producerea alfa-olefinelor liniare.

ECN nr. 1123, mart. 1984, p. 19

L.B.

Noi polimeri pentru adezivi

Societatea Dow Chemical va construi o nouă mare instalație la Freeport, Texas, în vederea producerii polimerilor pentru adezivi. Instalația, în valoare de 50 mil. dolari, va intra în producție în anul 1985 și va produce 27 000 t/an dintr-o nouă gamă de polimeri pentru adezivi, pe bază de etilenă—acid acrilic (EAA).

Prin procedeul de fabricare pus la punct de Dow se poate obține o serie de rășini cu indici de topire care nu pot fi obținuți cu produsele clasice EAA. Produsul, cu denumirea de Primacor, se fabrică în două grupe, una cu un indice de topire scăzut (1—12,0) pentru utilizarea la ambalaje, și a doua cu un indice de topire înalt (300—3 000), pentru utilizarea la adezivi. Produsele cu indice de topire scăzut ale lui Dow se lipesc pe aluminiu și alte substraturi polare, au o rezistență bună la fisurare și abraziune, calități optice excelente. Ele pot fi fabricate prin extrudere, acoperire prin extrudere și prin tehnologia de obținere a peliculelor prin suflare și turnare. Produsele cu indice de topire înalt asigură proprietăți de adeziune olefinelor în formă de rășini dispersibile sau în formă de dispersie apoasă, care pot fi aplicate cu echipament convențional pentru acoperiri apoase.

ECN nr. 1124, mai 1984, p. 16

L.B.

Noi copolimeri cu structură neordonată

Societatea Arco Chemical a lansat o nouă serie de copolimeri cu structură neordonată, denumiți Dypro Z, care au o mai bună flexibilitate, duritate și claritate și un interval mai larg de izolare la căldură. Noile materiale termoplastice se bazează pe un procedeu, pus la punct de societatea Arco, care permite un conținut mai mare de etilenă decît a fost posibil anterior.

O trăsătură a acestor rășini este cristalinitatea lor scăzută și flexibilitate mare fără plastifiant, ceea ce le permite să fie comparate cu clorura de vinil plastifiată și copolimerii bloc și cu structură neordonată, pe bază de polipropilenă. Aplicațiile potențiale includ pelicule de ambalare, care necesită straturi de izolare la căldură, și ambalaje pentru soluții intravenoase în medicină.

ECN, nr. 1125, april. 1984, p. 16.

L.B.

Un nou solvent pentru producerea mătăsii artificiale

Societatea Texaco a pus la punct un nou solvent care se utilizează într-un procedeu nou de fabricare a mătăsii artificiale, care economisește timp de producție și energie și, de asemenea, produce fibre de calitate superioară. Noul solvent este oxidul de *n*-metilmorfolină (NMMO). Procedeul de fabricare care utilizează solventul NMMO are mai puține faze decît procedeele studiate pentru fabricarea mătăsii artificiale pe bază de viscoză, permițînd să se realizeze economii de timp și de energie. Utilizarea solventului NMMO elimină virtual problema efluenților. Fibrele fabricate prin procedeul cu solvent NMMO au utilizări speciale în domeniile unde sînt necesare fibre de calitate superioară cu rezistențe excepționale. Fibrele produse prin acest procedeu au o rezistență superioară naylonului la temperaturi ridicate, și la umiditate.

ECN, nr. 1126, april. 1984, p. 16.

L.B

•cooperare-dezvoltare

Societatea Techimont Benelux a încheiat un contract cu societatea Montefino în vederea construirii unei instalații pentru producerea polipropilenei la Feluy, Belgia. Instalația va intra în funcțiune în anul 1985 și va avea o capacitate de 120 000 t/an, utilizînd procedeul pus la punct de societatea Himont.

ECN nr. 1132, mai 1984, p. 23

L.B.

Societatea Jungbunzlauer din Austria a prevăzut să investească 5,4 mil. dolari într-o nouă instalație pentru producerea xantanului, la Pernhofen. Faza întîi a proiectului va fi terminată în anul 1986. Xantanul este curent produs numai de Societatea Kelco, în S.U.A. și Anglia, și Societatea Rhône-Poulenc, în Franța. Se utilizează ca un aditiv pentru alimente.

ECN nr. 1133, mai, 1984, p. 22

L.B.

În Canada, la Shawingan, lîngă Montreal, se va construi o nouă instalație pentru producerea hidrogenului prin electroliză. Instalația va fi construită în colaborare de societățile Noranda Mines și Electrolyser Corporation, din Toronto, și Hydro-Quebec. Cele două societăți din Toronto au pus la punct celulele de electroliză cu performanțe înalte utilizate în proces. Instalația-pilot a demonstrat o eficiență a consumului de energie de 85%.

ECN nr. 1133, mai 1984, p. 22

L.B.

Societatea Snamprogetti va începe construirea unei noi instalații de azotat de amoniu și calciu, la Malaga, pentru societatea Sacros. Noua instalație va fi capabilă să producă 62 000 t/an N și va utiliza procedeul Kaltenbach-Thuring, care va include și o instalație de perlare și un sistem complet de tratare a efluentului. În ultimul an, societatea Cros a reutilizat instalația de acid azotic existentă, a cărei producție va crește de la 90 000 t/an la 100 000 t/an.

Fertilizer International nr. 181, iun. 1984, p. 16 L.B.

În Filipine va intra în funcțiune în acest an prima fază a proiectului Philphos. Acesta va reprezenta unul dintre cele mai mari complexe de îngrășăminte din lume și va începe cu instalația de sulfat de amoniu, cu o capacitate de 169 000 t/an. Va intra în funcțiune, de asemenea, instalația de acid fosforic, cu o producție de 600 t/zi P_2O_5. Întregul complex va atinge 85% din capacitatea proiectată în anul 1985.

Fertilizer International, nr. 181, iun. 1984, p. 16

L.B.

Societatea Perstorp din Suedia a semnat un contract cu Societatea Wah-Bofors Chemicals din Pa-

kistan pentru construirea unei instalaţii pentru producerea formaldehidei, la Wah Cantt. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985, va avea o capacitate de 12 000 t/an, şi va utiliza formaldehida pentru producerea adezivilor. Know-how-ul pentru producerea adezivilor va fi furnizat de societatea Foresa din Spania.

ECN nr. 1132, mai, 1984, p. 23
L.B.

În India, la Baroda, societatea Chemtex Fibers Inc. din New York, care a semnat un contract cu Societatea Indian Petrochemical Corporation, va construi o instalaţie pentru producerea fibrelor acrilice, cu o capacitate de 12 500 t/an. Noua instalaţie va utiliza tehnologia pusă la punct de societatea Du Pont şi va produce fibre acrilice monocomponente şi bicomponente. Costul proiectului a fost estimat la 85 mil. dolari, iar instalaţia va intra în funcţiune în anul 1986.

ECN nr. 1132, mai 1984, p. 23
L.B.

Societatea Du Pont a anunţat un program de extindere cu 25%, în valoare de mai multe milioane dolari, a capacităţii de fabricare a răşinilor polivinilbutiral (PVB)-Butacite. Produsul este utilizat ca strat intermediar pentru absorbţia energiei în parbrizele laminate, sau pentru geamurile securit, în construcţii. Un strat de răşină PVB care absoarbe energie este laminat între două straturi de sticlă, pentru a forma un sandviş.

ECN nr. 1132, 1984, p. 23
L.B.

La rafinăria Somorrostro, din Vizcaya, Spania, societatea UOP va construi o instalaţie pentru fabricarea MTBE după procedeul Hüls. Această instalaţie, prima din Spania, va prelucra un amestec de butan-butilenă şi va produce peste 40 000 t/an MTBE, care va fi utilizat ca un aditiv pentru producerea benzinei cu un conţinut scăzut de plumb, sau fără plumb.

ECN nr. 1132, mai 1984, p. 26
L.B.

Societatea spaniolă Tecnicas Reunidas a încheiat un contract cu societatea Toros Gabre pentru construirea unei instalaţii de DAP/NPK, în Turcia, la Ceyhan. Instalaţia va putea produce 1 600 t/zi DAP sau 1 000 t/zi îngrăşăminte NPK şi este prevăzută să intre în funcţiune în anul 1986. Ea va utiliza un nou procedeu, pus la punct de Societăţile ERT şi Espindesa.

Nitrogen nr. 150, iul.-aug. 1984. p. 12
L.B.

recenzii

L. FILIPESCU: **Tehnologia produselor sodice şi clorosodice.** Ed. Tehnică. Bucureşti, 1983, 276 pag.

Lucrarea analizează procedeele de fabricare a produselor sodice şi clorosodice, în două volume.

Volumul I prezintă tehnologiile de fabricare a sodei calcinate şi a produşilor secundari.

Avînd în vedere complexitatea problemelor abordate; autorul a considerat utilă împărţirea textului lucrării în patru părţi.

În prima parte, sînt expuse bazele teoretice ale procesului tehnologic de fabricare a carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal. Capitolul I prezintă, pe scurt schema generală şi fazele procesului tehnologic. În capitolul al II-lea şi al III-lea sînt sistematizate şi expuse datele asupra echilibrului şi cineticii reacţiilor din fiecare fază de fabricaţie care stau la baza calculului şi operării acestora.

În cadrul prezentării operaţiei de precipitare a bicarbonatului de sodiu, fază principală a procedeului de fabricare a sodei calcinate, sînt analizate: echilibrul reacţiei de dublu schimb pe care se bazează acest procedeu evidenţiindu-se pe baza diagramelor trasate din datele de echilibru cîmpul de cristalizare a bicarbonatului de sodiu, condiţiile optime de realizare a reacţiei de dublu schimb, efectele princpalilor parametri tehnologici cum sînt concentraţiile reactanţilor, rapoartele molare între reactanţi, temperatură, presiune) asupra randamentelor de transformare a materiilor prime, considerînd că procesul decurge în mod ideal conform ecuaţiei chimice precum şi abaterile regimului tehnologic de la parametrii optimi ai procesului. În continuare, se descrie evoluţia sistemelor solid-lichid, lichid-vapori şi solid-vapori implicate în proces. Sînt analizate transformările de fază posibile ale sistemului solid-lichid şi sînt trasate diagramele care exprimă raportul dintre fazele solide şi soluţiile saturate, care permit determînarea exactă a compoziţiei, temperaturii şi presiunii totale a fazei gazoase deasupra soluţiilor saturate şi oricare din combinaţiile solide implicate în sistem. Sînt analizate mai multe moduri citate în literatură de prelucrare şi interpretare a datelor experimentale asupra echilibrului lichid-vapori care se utilizează pentru calculul compoziţiei la echilibru a fazelor lichidă şi gazoasă. În capitolul al IV-lea este prezentată o descriere globală a sistemului, succesiunea fazelor procesului tehnologic, transformările chimice din fiecare fază, logica succesiunii fazelor şi încheierea bilanţului de materiale, evidenţiindu-se o serie de particularităţi importante ale procesului industrial.

În partea a doua şi a treia sînt descrise fazele principale şi auxiliare ale procesului tehnologic. Fiecare capitol detaliază elementele cele mai semnificative ale fiecărei etape a procesului tehnologic, legate atît de aspectele teoretice care servesc nemijlocit la calculul şi dimensionarea utilajelor cît şi de inginerie tehnologică. Descrierea fluxului tehnologic şi prezentarea critică a experienţei în domeniul reglării şi conducerii automate a procesului întregesc utilitatea părţilor a doua şi a treia a lucrării. În partea a patra, sînt tratate tehnologiile alternative ale procesului amoniacal de fabricare a sodei calcinate şi a produşilor secundari şi perspectivele actuale de dezvoltare şi perfecţionare a producţiei de sodă.

Cartea recenzată prezintă într-o concepţie unitară elementele de teorie şi inginerie tehnologică precum şi experienţa practică dobîndită în exploatarea, calculul şi construcţia instalaţiilor de fabricare a sodei calcinate. Prin felul în care a fost concepută, lucrarea servește la adîncirea cunoştinţelor teoretice asupra procesului şi la confruntarea acestor cunoştinţe cu experienţa exploatării instalaţiilor industriale, fiind de un real folos în rezolvarea unor probleme cu care este confruntată, în prezent, această industrie şi este destinată, în special, cercetătorilor, proiectanţilor şi tehnologilor din industria anorganică.

ELISABETA MARCU

din țările socialiste

U.R.S.S.

În industria chimică din Uniunea Sovietică s-au realizat în anul trecut, importante sporuri de producție. Conform prevederilor planului, producția de materiale plastice și de rășini sintetice a sporit cu 11,8%, cea de fibre chimice cu 5,8% și cea de cauciucuri sintetice cu 8,3%. În ceea ce privește producția de îngrășăminte minerale, aceasta a sporit, în anul 1984, cu 3,3%, iar cea de antidăunători, cu 3,6%.

Ca urmare a sporurilor de producție realizate, agricultura sovietică a primit de la industria chimică 23 mil. t. elemente nutritive sub formă de îngrășăminte chimice și 575 000 t pesticide.

În paralel cu creșterea producției, s-au realizat numeroase îmbunătățiri, atît pe linia calității produselor fabricate, cît și pe linia reducerii costului acestora.

★

În Uniunea Sovietică, producția totală a industriei chimice și petrochimice a crescut, în anul 1983, cu 6%, față de anul 1982. În comparație cu anul 1982, producția de îngrășăminte minerale a crescut cu 11,0, atingînd 29,7 mil. t elemente nutritive, agricultura sovietică primind în anul 1983 (în elemente nutritive) 23 mil. t îngrășăminte, care reprezintă un spor de 2,8 mil. t, față de anul 1982. Producția de antidăunători a crescut cu 4% față de anul 1982, atingînd 557 000 t. Producția de gaze naturale a atins, în 1983, 536 mrd. m^3, ceea ce reprezintă un spor de 7% față de anul anterior, iar cea de țiței 616 mil. t.

Producția de sodă caustică a crescut cu 4%, atingînd 24,7 mil. t. Producția de materiale plastice și de rășini sintetice a atins, în anul 1983, 4,4 mil. t., ceea ce reprezintă o creștere de 9% față de anul anterior, iar producția de fibre chimice a atins, în 1983, 1 400 000 t, marcînd o creștere de 10% față de anul 1982.

În anul 1982, au fost puse în funcțiune numeroase noi capacități de producție, dintre care sînt de menționat o instalație de acid sulfuric, de 500 000 t/an, construită cu concursul unor firme poloneze, două instalații de amoniac, avînd o capacitate de producție de 450 000 t/an fiecare amplasate la Togliatti și la Angarsk, o instalație de 250 000t/an policlorură de vinil, amplasată la Zina, precum și o instalație de 300 000 t/an proteine monocelulare, amplasată în Bielorusia și folosind ca materie primă *n*-parafinele.

★

În anul trecut s-a dat în funcțiune o instalație experimentală de lichefiere a cărbunilor, la Starii Oskol, menită să valorifice superior zăcămintele de lignit din bazinul Belkoskaia. Procedeul de lichefiere a lignitului este un procedeu originali elaborat de Institutul Sovietic de Combustibili Minerali pe baza unor catalizatori proprii de hidrogenare, care permite lichefierea gazului de sinteză la temperaturi de circa 425°C și presiuni de sub 100 at, în condiții foarte eficiente din punct de vedere economic.

În anul 1983, a început în Uniunea Sovietică construirea unui mare combinat chimic în Uzbechistan, în apropierea zăcămintelor de gaze naturale de la Shurtan. Acest combinat, axat pe valorificarea rezervelor uriașe de gaze naturale din regiune, cuprinde printre altele, instalații de acid sulfuric de îngrășăminte chimice, de fabricare de materiale plastice și de fibre chimice.

R. P. Chineză

În R.P. Chineză la Jiangxi s-a pus în funcțiune, în anul trecut, un mare combinat de metale neferoase, care va dispune printre altele, de o instalație de extracție și purificare a cuprului, cu o capacitate de producție de 90 000 t/an cupru electrolitic, precum și o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de producție de 360 000 t/an. Întregul complex s-a realizat cu concursul unor companii japoneze.

M. L.

R. P. Bulgaria

În Bulgaria, la Burgas, se construiesc două noi instalații pentru obținerea *n*-parafinelor, cu ajutorul companiei Union Carbide, care a acordat licența și tehnologia pentru aplicarea procedeului Isosiv. Într-una din cele două instalații menționate, se vor produce *n*-parafine din petrol lampant, care vor fi utilizate atît la fabricarea alchilbenzenilor liniari, destinați preparării detergenților biodegradabili, cît și pentru export. În cea de-a doua instalație se va extrage *n*-hexanol, ce va fi folosit la fabricarea polipropilenei.

La Combinatul Chimic de la Yambol, se construiește în paralel cu instalațiile menționate și o instalație pentru fabricarea alchilbenzenilor liniari, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an pe baza procedeului UOP.

R. S. Cehoslovacă

În Cehoslovacia, la Usti-nad Labem, s-au făcut, ample studii și experimentări pentru gazeificarea lignitului din Grecia. Pentru experimentări, s-au utilizat peste 5000 t de lignit din această țară. Rezultatele pozitive obținute au permis specialiștilor cehoslovaci să proiecteze o instalație industrială de gazeificare a ligniților, ce urmează a fi montată în Grecia lîngă Salonic. Această instalație va permite asigurarea cu materii prime a unei instalații de amoniac cu o capacitate de producție de 350 000 t/an, precum și alimentarea Salonicului și a altor așezări din zonă cu gaze combustibile, la nivel de 200 000 m^3/oră.

R.P. Ungară

În R.P. Ungară, în cadrul Combinatului Chimic de la Leninváros, se construiește o instalație de polietilenă liniară de joasă presiune, cu o capacitate de producție de 140 000 t/an, pe baza procedeului Phillips, cu concursul unor firme japoneze. Darea în funcțiune a acestei instalații este prevăzută pentru anul 1986, cînd va fi pusă în funcțiune în Uniunea Sovietică, la Kalusk, o instalație de piroliză cu o capacitate de producție de 250 000 t/an etilenă. Din această instalație Uniunea Sovietică va livra la Leninváros etilena necesară, în compensație cu etilena livrată la Kalusk, pînă în 1986. Noua instalație de piroliză ce se construiește în Uniunea Sovietică folosește procedeul Linde.

Polietilena liniară de joasă densitate ce se va produce la Leninváros este destinată atît consumului intern, cît și exportului.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Energia benzilor interzise de supraconditie la NbS_2. S-a măsurat prin spectroscopie de transmisie în IR îndepărtat, lărgimea benzilor interzise de supraconducție din particule mici (1—10 μm) de 2H—NbS_2 și 2H—$NbSe_2$. Compararea rezultatelor cu alte măsurători în IR îndepărtat, efectuate pe monocristale milimetrice de 2H—$NbSe_2$, dovedește că noile metode utilizate în acest studiu pentru prepararea probelor sînt bune. De asemenea, compararea frecvențelor (ν_g) ale benzilor interzise cu temperatura de tranziție (T_c) la starea de supraconducție, determinate prin măsurători de susceptibilitate magnetică indică faptul că spre deosebire de 2H—$NbSe_2$, 2H—NbS_2 prezintă o comportare care nu este de tip Bardeen-Cooper-Schrieffer, cu $h\nu_g/kT_c = 2{,}3$.

KENNEDY, R. J. și CLAYMAN, B. P., Can. J. Phys., **62**, nr. 8, aug. 1984, p. 776—779.

T.S.

Efectele structurii solventului asupra reactivității electronului și randamentelor de radioliză. Reacția electronilor solvatați cu nitrobenzenul, N, este practic controlată de difuziune în solvenți puri, ca apa și 2-propanolul; $k_N \sim 10^{10}$ dm³/mol s. Valoarea k_N este aproximativ proporțională cu inversul viscozității în solvenți puri și în amestecuri de solvenți la diferite temperaturi. Totuși, dacă se operează la o temperatură constantă și dacă se variază cantitatea de apă de la zero pînă la 74% mol de apă, valoarea lui k_N rămîne constantă pentru o creștere a viscozității pînă la 40%. Difuziunea electronilor în solvenți micști nu este o funcție simplă de fluiditate.

CYGLER, J. și FREEMAN, G. Can. J. Chem., **62**, nr. 7, iul. 1984, p. 1265—1270.

T.S.

Influențele sărurilor asupra solubilităților benzenului, toluenului, etilbenzenului și propilbenzenului în apă. Într-o lucrare anterioară, autorii au prezentat o metodă de preparare de soluții apoase saturate cu un solut, cum este benzenul sau alchilbenzeni, cu ajutorul unei tehnici care folosește vapori de solut. Cu ajutorul acestei tehnici se poate atinge echilibrul de solubilitate într-un timp scurt și se poate determina solubilitatea la echilibru ca funcție de presiunea de vapori a solutului. Prezenta lucrare este o extindere a metodei de a determina coeficienții de salifiere a benzenului, toluenului, etilbenzenului și propilbenzenului. Coeficienții de salifiere au fost determinați la 25°C, prin măsurători de solubilitate a „vaporilor" de solut, în prezența unor electroliți tipici. Rezultatele obținute sînt comparate cu datele de literatură și cu cele prezise de ecuația McDevit-Long și teoria particulelor în scară.

SANEMASA, I., ARAKAWA, S., ARAKI, M. și DEGUCHI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 6, iun. 1984, p. 1539—1544.

E.B.

Filme monomoleculare de n-alcooli și n-alcoxietanoli. Este bine cunoscut faptul că filmele monomoleculare de alcooli cu lanț lung și în special de alcoxietanoli întîrzie eficient evaporarea apei. Deoarece rezistența la evaporare crește cu presiunea filmului, cunoașterea presiunii filmului este de importanță considerabilă. S-a măsurat presiunea la echilibru a filmului de amestec echimolecular de alcooli cu lanț lung C_n—OH/și alcoxietanolii corespunzători C_n—OC_2H_4OH, în domeniul de temperatură 15—25°C. Evaluarea proprietăților termodinamice ca entalpia, entropia și energia liberă Gibbs indică un potențial mai înalt al amestecurilor față de componentele pure. Rezultatele au fost discutate în lumina teoriilor termodinamicii monostraturilor multicomponente.

PATIL, G. V. și KEER, H. V., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 2, febr. 1984, p. 138—141.

T.S.

Adsorbția amestecului de ciclohexan—benzen pe oxid de staniu. Pentru studiul adsorbției preferențiale din amestecuri de ciclohexan și benzen s-a utilizat oxid de staniu sub formă de gel și de precipitat. Ambele suprafețe adsorb preferențial ciclohexan, ceea ce indică faptul că interacțiunile π ale benzenului cu suprafața sînt controlate de alți factori. Interacțiunile dintre ciclohexan și benzen influențează întreg procesul de adsorbție. Izotermele de compoziție cu cei doi oxizi au fost analizate cu ajutorul modelelor Schay-Nagy și Rverett, în scopul de a determina cantitățile din cele două componente în faza adsorbită. Rezultatele arată că stratul adsorbit nu este chiar monomolecular. Acest fenomen a fost explicat pe baza forțelor de repulsie din amestecul ciclohexan—benzen.

MADAN, R. L. și SANDLE, N. K., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 1, p. p. 40—43.

T.S.

Comportarea unor aminoacizi la sorbția pe alumină pretratată chimic. Cîteva studii empirice au arătat influența *p*H-ului asupra sorbției aminoacizilor pe alumină. Deoarece natura interacțiunilor specifice și tipul de centre de pe suprafață nu sînt încă elucidate, autorii studiază schimbările în natura sorbției acidului glutamic pe alumină pretratată cu acizi minerali pentru a obține substrate cu *p*H-uri diferite între 1,0—8,5 și comportarea la desorbția aminoacidului cu soluții apoase de electroliți anorganici ($NaCl/NaNO_3$, $NaSO_4$, Na_3PO_4 etc). Se constată că procesul de sorbție este dependent de *p*H și favorizat în domeniul 3,0—5,0. Gradul mai mare de sorbție într-un interval scurt de timp (10 min), natura sa atermică (30—60°C) și desorbția rapidă cu anioni anorganici ($PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-/NO_3^-$) au fost interpretate printr-un mecanism care implică schimbul ionic.

MOITRA, S., MUNDHARA, G. L. ș.a., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 1, ian. 1984, p. 50—53.

T.S.

Efectul modificării suprafeței asupra fotofizicii naftalinei și pirenului adsorbit pe gel de silice. În ultimii ani s-a studiat cu interes fotofizica și fotochimia moleculelor adsorbite pe suprafețe de oxizi, cum sînt alumina și gelul de silice. Scopul acestor investigații a fost, pe de o parte, pentru a observa în ce măsură interacțiunile de suprafață pot modifica comportarea moleculelor excitate și pe de altă parte, pentru a utiliza fotochimia ca tehnică pentru caracterizarea suprafeței substratului. Lucrarea prezintă un studiu al influenței tratamentului termic al suprafețelor și al adaosului de coadsorbanți asupra fotofizicii pirenului și naftalinei adsorbiți pe gel de silice. Cînd suprafața gelului de silice este parțial dehidroxilată, distribuția pirenului și naftalinei este neomogenă, așa cum indică dezintegrarea fluorescentă multiexponențială și spectrale largi de emisie. Adăugarea unor coadsorbanți polari produce îmbunătățirea omogenității, iar în cazul pirenului influențează formarea unui excimer dinamic in raport cu asociațiile produse în starea fundamentală.

BAUER, R. K., MAYO, P., ș.a., Can. J. Chem, **62**, nr. 7, iul. 1984, p. 1279—1286.

T.S.

Oxidarea fotoelectrochimică a alcoolilor pe oxid de zinc policristalin. Majoritatea studiilor recente cu electrozi semiconductori s-au ocupat cu folosirea energiei solare în care apa este electrolizată fotoelectric la hidrogen și oxigen. Studii anterioare ale autorilor cu electrozi de oxid de zinc în soluții apoase neutre au arătat că dacă se mărește fotocurentul, nu se observă dezvoltare de oxigen, dar au fost detectați ioni de zinc în soluția de electrolit, după fotoelectroliză. În articolul prezent a fost examinat mecanismul dublării de curent folosind un electrod de ZnO policristalin de tip n și alcooli drept agent de dublare de curent, în soluții cu diferite valori de *p*H. Măsurătorile experimentale au fost efectuate cu un electrod în formă de disc inelar rotativ și analize prin cromatografie de gaze și spectroscopie de masă ale produselor de reacție rezultate în urma fotoelectrolizei. S-a constatat că intensificarea curentului fotoelectric datorită alcoolilor, pe ZnO depinde de

*p*H-ul soluției. Curentul fotoelectric este totdeauna dublu în soluție alcalină. Fotoanodul de ZnO se dizolvă în soluție apoasă neutră, dar reacția de dizolvare este complet suprimată în soluție alcalină, la *p*H în jur de 13, cu sau fără agent de dublare de curent.

LEE, J., KATO, T., FUJISHIMA, A. și HONDA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 5, mai 1984, p. 1179—1183.

E.B.

Studii de cinetică și de echilibru cu privire la formarea unui complex de cobalt (II) cu acidul N-(8-chinolil)aminoacetic. În articol se relatează formarea unui complex de cobalt (II) cu acidul N-(8-chinolil)aminoacetic. Pentru obținerea unor informații cu privire la caracteristicile reacției de coordinare, au fost investigate spectrochimic și cinetic starea de coordinare a cobaltului (II) și comportarea la coordinare a ligandului. S-a constatat că s-au format complecși octaedrici, unul monoligand și altul bis-ligand, care pot fi exprimați ca $[Co(qaa)(H_2O)_3]^+$, respectiv $[Co(qaa)_2]$, unde qaa reprezintă ligandul. Ei s-au format prin cele două căi ale reacțiilor speciilor de ligand de deprotonat și celui monoprotonat cu ionul de aquacobalt (II). Se discută mecanismul reacției de coordinare.

HARA, Y., OKAMOTO, K., HIDARA, J. și EINAGA, H., Bull Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 5, mai 1984, p. 1211—1216.

E.B.

Cinetica reacțiilor diaminelor mesociclice cu *terț*-butoxilul și cu tripleți cetonici. S-au obținut constantele de viteză absolute ale reacției *terț*-butoxilul și tripletului benzofenonei cu o serie de amine diterțiare cu ajutorul fotolizei fulger cu laser. Toate aceste diamine sînt caracterizate prin faptul că centrele de azot sînt situate în pozițiile 1 și 5 într-un ciclu alifatic de opt atomi. Se observă o creștere lentă a vitezei de reacție, ce poate fi explicată printr-un efect stereoelectronic. Din maximele de absorbție ale radicalilor cationici ai acestor amine pot fi deduse informații cu privire la conformația ciclurilor de opt atomi. Se poate trage concluzia că acești radicali cationici sînt stabilizați prin interacțiunile legăturilor spațiale între cei doi atomi de azot.

SCAIANO, J. C. și STEWART, L. C., Can. J. Chem., **62**, nr. 7, iul. 1984. p. 1339—1343.

T.S.

Utilizarea pentaoxidului de vanadiu în procesele industriale de oxidare. Pentaoxidul de vanadiu, V_2O_5, se utilizează pentru fabricarea catalizatorilor industriali folosiți în sisteza organică pentru oxidarea butenului și benzenului pînă la anhidrida maleică; *o*-xilenului și naftalinei pînă la anhidrida ftalică; compușilor alchilaromatici pînă la acid benzoic; durenului pînă la anhidrida piromelitică ș.a. Se dau condițiile de lucru pentru procesele menționate și se arată posibilitățile de activare a catalizatorilor industriali pe bază de V_2O_5 prin diferite adaosuri activante (MoO_3, Ag_2O, Cr_2O_3, P_2O_5, TiO_2, SnO_2). Adaosurile sînt specifice pentru diferite procese.

OGONOWSKI, J., Chemik (R.P.P.), **37**, nr. 5, mai 1984, p. 123—127.

G.G.

Cercetarea procesului de depunere a catalizatorilor pentru oxidarea parțială a o-xilenului pe un suport inert neporos. S-a cercetat procesul de depunere a masei active de catalizatori pe baza de MoO_3, V_2O_5, Cr_2O_3, WO_3, pe un suport inert, neporos, din sfere de porțelan. S-a urmărit influența diferiților parametri asupra rezistenței mecanice a legăturii dintre stratul de catalizator și suport, și anume: tratarea chimică prealabilă a suportului; efectuarea depunerii la temperaturi ridicate (350—450°C); folosirea la depunere a diferiților lianți (formamidă, carbamidă, acid stearic). Au fost determinate condițiile optime de depunere.

SLAVOV, S., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 5, mai 1984, p. 200—204.

G.G.

Regenerarea suportului inert din catalizatorii industriali pentru fabricarea anhidridei ftalice. S-au cercetat posibilitățile de regenerare a suportului inert (sfere cu diametrul de 6,5 mm din steatit), utilizat în procesul de sinteză a anhidridei ftalice. Regenerarea s-a făcut prin tratarea suportului, cufundat în soluție, cu ultrasunete, pe o durată de 2—20 min. Prin metoda propusă se realizează o desprindere rapidă a masei active de pe suport, concomitent cu o activare a suportului curățat, care îmbunătățește condițiile depunerii următoare de catalizator. Masa activă rămasă în soluție, se poate regenera și refolosi cu ușurință.

SLAVOV, S., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 6, iun. 1984, p. 252—253.

G.G.

CHIMIE ANALITICĂ

O nouă metodă pentru determinarea dioxidului de azot din aer. Metodele spectrofotometrice utilizate pentru analiza dioxidului de azot se bazează pe conversia acestuia la ioni azotat sau azotit într-un mediu de absorbție corespunzător pentru analiza care urmează. S-a propus un număr de reactivi de tip Griess pentru determinarea azotitului, dar metodele folosite nu dau rezultate satisfăcătoare datorită instabilității agenților de cuplare, eficienței de colectare scăzute și factorului stoichiometric. Lucrarea propune o metodă nouă în care se utilizează o soluție alcalină de 8-hidroxichinolină cu arsenit de sodiu pentru absorbția dioxidului. Arsenitul de sodiu are rol de agent de cuplare. S-au studiat parametrii analitici cum sînt eficiența colectării și factorii stoichiometrici și s-au constatat valori de 94—96% și, respectiv, 0,72—0,75. Metoda conduce la creșterea senzitivității de 1,5 ori și face posibilă determinarea dioxidului de azot la nivel de p.p.b.

CHAUBE, A., BAVEJA, A. K, GUPTA, V. K., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 2, febr. 1984, p. 157—158.

T.S.

O nouă metodă bazată pe absorbție atomică fără flacără pentru determinarea selenului și a dioxidului de seleniu din aer. A fost pusă la punct o nouă metodă rapidă, deosebit de selectivă, pentru determinarea unor cantități foarte mici (de ordinul 1 $\mu g/cm^3$) de seleniu și dioxid de seleniu în aer. Metoda se bazează pe determinarea Se și SeO_2 sub formă de hidrură de seleniu, cu ajutorul unui spectrometru pentru absorbție atomică, fără flacără.

IVANOV, V., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 6, iun. 1984, p. 260—261.

G.G.

Separarea prin cromatografie lichidă la înaltă presiune a trigliceridelor mononesaturate în raport cu poziția α sau β a acidului oleic în unele grăsimi vegetale. Se descrie o metodă pentru determinarea semicantitativă a distribuirii acidului oleic între pozițiile α și β în trigliceride mononesaturate. Metoda necesită numai aproximativ 60 μg probă (1—3 fracționări cu HPLC), în timp ce hidroliza clasică cu lipază necesită aproximativ 10 mg probă. De aceea, metoda se pretează la cercetarea în continuare a fracțiunilor după separările cromatografice. Metoda se bazează pe mărirea polarității trigliceridelor nesaturate prin adiție de halogen la fiecare legătură dublă. Efectul acestei adiții este mai puternic la izomerul mono-nesaturat conținînd acidul oleic în poziția β. Din această cauză, acest izomer este eluat înaintea celuilalt izomer posibil. Ambele componențe apar ca picuri parțial separate. Se descriu rezultatele cercetării metodei și determinările efectuate pe fracțiunile mono- nesaturate ale unor uleiuri vegetale.

PODLAHA, O. și TÖREGÅRD, B., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 6, iun. 1984, p. 243—245.

A.W.

Izolarea și identificarea coloranților în săpunuri. Se descrie o metodă pentru izolarea și identificarea coloranților în săpunuri. Principiul metodei se bazează pe separarea coloranților cu ajutorul a diverși solvenți organici sau acizi, adsorbția pe pulbere de poliamidă și identificarea prin cromatografie în strat subțire. Identificarea pigmenților

anorganici are loc prin folosirea metodelor analitice clasice. Modul de lucru pentru identificarea coloranţilor este prezentat în articol separat pentru cei solubili şi cei insolubili, iar în această din urmă categorie se menţionează: pigmenţii anorganici, cei organici, identificarea lacurilor dezagregabile cu acizi, a celor dezagregabile cu dimetilformamidă, identificarea carbonului şi a pigmenţilor ftalocianinici. Ca exemple de pigmenţi anorganici se dau: ultramarinul $[Na_8(Al_6Si_6O_{24})S_2]$, albastrul de Berlin, $[Fe_4(Fe(CN)_6]_3)$ galbenul de oxid de fier (FeOOH), roşul de oxid de fier (Fe_2O_3), negrul de oxid de fier (Fe_3O_4), verdele de oxid de crom (Cr_2O_3), oxihidratul de crom (CrOOH), dioxidul de titan (TiO_2) şi violetul de mangan ($MnNH_4P_2O_7$).

LEHMANN, G., BINKLE, B. şi FALLER, H. Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 7, iul. 1984, p. 286—288.

A.W.

Determinarea unor microurme de metale străine în pigmenţi de TiO_2. Determinarea metalelor străine, în domeniul microurmelor, în pigmenţi de dioxid de titan prezintă interes, mai ales că urme de metale de tranziţie influenţează gradul de alb al pigmenţilor. Metalele străine tiofile pot fi determinate în modul următor: izolarea metalelor de matricea de TiO_2 prin extracţia chelaţilor de carbamidat cu solvenţi organici, urmată de măsurarea concentraţiei metalelor din faza organică prin spectrometrie atomică. Chelatizarea cu carbamidaţi este deosebit de avantajoasă deoarece titanul nu reacţionează cu carbamidaţi. Solubilizarea dioxidului de titan se face prin dezagregare cu acid fluorhidric sub presiune. Pentru prelucrarea în continuare a soluţiilor puternic fluorhidrice se adaugă acid boric şi acid citric în vederea legării ionilor liberi de fluor sub formă de ioni tetrafluoroborat şi menţinerii în soluţie a metalelor, în domeniu neutru de *p*H, sub formă de complecşi de citrat. Autorii au izolat şi îmbogăţit metalele străine din soluţia de dezagregare a pigmentului prin chelatizare sub formă de hexametilenditiocarbamaţi şi extracţia chelaţilor cu solvenţi organici. Determinarea metalelor în faza organică s-a făcut prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacără.

DORNEMANN, A. şi KLEIST, H., Farbe Lack, 90, nr. 9, sept. 1984, p. 750—752

E.B.

Analiza granulometrică a pigmenţilor aciculari, 1 şi 2. Cu privire la analiza cantitativă a unor sisteme polidisperse de particule anizometrice pe exemplul granulometriei unor pigmenţi de galben de oxid de fier în formă de ace. Cu privire la determinarea, interpretarea matematică şi reprezentarea granulometriei unor pigmenţi există foarte multe lucrări şi date de literatură. Ele se referă, însă, numai la repartiţia unor particule izomere, adică particule în formă sferică, cubică sau alte forme de mare simetrie. Nu au apărut lucrări cu privire la determinarea şi reprezentarea repartiţiei particulelor, anizometrice, deşi o parte din pigmenţii anorganici şi organici sînt anizometrici, adică au o structură aciculară sau lamelară. Anizometria are o influenţă primordială asupra proprietăţilor pigmenţilor, în special asupra proprietăţilor de culoare. Aceasta este valabil şi pentru pigmenţii de galben de oxid de fier, adică oxihidroxizi ai fierului trivalent, similari goethitului, α-FeO(OH), cu structură de diaspor, la care particulele sînt aciculare. În timp ce pentru descrierea particulelor izometrice este suficientă o singură caracteristică (de exemplu, diametrul la particulele sferice), în cazul particulelor anizometrice sînt necesare cel puţin două caracteristici (de exemplu, lungimea şi lăţimea la particule aciculare). Granulometria pigmenţilor de oxid galben de fier poate fi stabilită numai cu ajutorul microscopului electronic, ceea ce a ridicat, însă, o problemă practică: la particulele aciculare, acestea nu se găsesc planparalel în planul obiectivului microscopului electronic, ci formează un unghi φ cu acesta. Ca urmare, nu se măsoară şi se înregistrează adevărata lungime *L*, ci *L*. cos φ, fenomen numit de autori „efect cosinus". De aceea, a fost stabilită de autori o metodă de preparare care să permită ca particulele aciculare să se găsească în planul obiectivului. Rezultatele analizei sînt transformate în repartiţie volumetrică. Autorii au stabilit, de asemenea, „elipsa devierilor standard". Coeficienţii ei permit obţinerea situaţiei şi orientării orbitei elipsoidale. Totodată a fost determinată la situaţia valorii centrale (valorii mediane) şi a valorii superioare (vîrfului) — repartiţiei logaritmice normale bidimensionale.

În partea experimentală au fost efectuate testări cu privire la alegerea liantului şi a modului de dispersie pentru a se putea stabili procedeul de preparare optim. Au fost efectuate pelicule pe plăci de sticlă. Aceste pelicule au putut fi observate cu ajutorul microscopului electronic de transmisie. Determinarea granulometrică a fost efectuată cu un sistem de analiză automată a imaginii. Sînt date formule pentru rezolvarea problemei particulelor aglomerate. Rezultatele experienţelor sînt ilustrate sub formă de tabele, diagrame şi grafice.

VÖLZ, H. G. şi WEBER, G., Farbe Lack, 90, nr. 8, aug. 1984, p. 642—646 şi nr. 9, sept. 1984, p. 752—759.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Carbonaţi ciclici obţinuţi prin reacţiile carbonaţilor de metale alcaline cu epihalohidrine. Recent, autorii au arătat că se pot obţine carbonaţi ciclici, în randamente practic cantitative, prin reacţia dintre dioxid de carbon cu oxirani, în prezenţă de halogenuri de metale alcaline, de exemplu iodură de potasiu, şi agenţi anionactivi. Carbonatul de potasiu pare să fie un catalizator eficace pentru această reacţie în cazul (halometil) oxiranilor. Totodată, în cursul investigării polimerizării epiclorhidrinelor cu sistemul carbonat de potasiu—eter-coroană, în locul unui produs polimeric s-au obţinut produse conţinînd un ciclu de 1,3-dioxolan-2-onă. În prezentul studiu s-a urmărit sinteza unor carbonaţi ciclici prin reacţia dintre carbonaţi de metale alcaline cu epiclorhidrine, în prezenţă de agenţi complexanţi de cationi, cum sînt eterii-coroană. Astfel, prin reacţia dintre epiclorhidrină şi carbonat de potasiu, în prezenţă de 18-coroană-6, a rezultat ca produs principal carbonatul de 3-glicidiloxipropilenă. În cazul reacţiei dintre epiclorhidrină şi carbonat acid de potasiu rezultă 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona. Dacă reacţia dintre epiclorhidrine şi carbonaţi de potasiu are loc în atmosferă de dioxid de carbon, pe lîngă carbonaţi ciclici, rezultă şi carbonaţi lineari. Au fost examinate influenţele diferitelor epiclorhidrine şi diverşilor carbonaţi de metale alcaline asupra desfăşurării reacţiei. Pe baza rezultatelor obţinute se propune un mecanism al reacţiei.

ROKICKI, G. şi KURAN, W., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 6, iun. 1984, p. 1662—1666.

E.B.

Reacţii fotochimice organice. 30. Fotoreacţiile N,N-dimetilpiruvamidei în metanol şi etanol. Iradierea N,N-dimetilpiruvamidei (DMPA) în metanol conduce la trei produse: 3,5-dimetil-4-oxazolidinona (*1*), 2-hidroxi-N-metil-N-(metoximetil) propanamida (*2a*) şi 2,3-dihidroxi-2,3-dimetil-N,N,N'-trimetil-N'-(metoximetil)-butandiamida (*3a*). Aceste produse au fost separate prin cromatografie de gaze preparativă sau cromatografie pe coloană de gel de silice. Structurile lor au fost stabilite prin spectrele în IR, ^1H— şi ^{13}C—RMN, spectre de masă şi analize elementare. În mod similar, iradierea de DMPA în etanol dă, de asemenea, trei produse: 3,5-dimetil-4-oxazolidinona (*1*), 2-hidroxi-N-metil-N-(etoximetil)propanamida (*2b*) şi 2,3-dihidroxi-2,3-dimetil-N,N,N'-trimetil-N'-(etoximetil) butandiamida (*3b*). S-a constatat că la *1*, *2a* şi *3a*, cantităţile rezultate la iradierea de DMPA în metanol cresc liniar cu durata de iradiere. Fiecare produs rămîne neschimbat în timpul iradierii. Distribuţia produselor la fotoreacţie depinde de concentraţia de DMPA şi de metanol. Se discută mecanismul de formare a produselor.

SHIMA, K., TANABE, K., FURUKAWA, S., SAITO, J. şi SHIRAHASHI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 6, iun. 1984, p. 1515—1517.

E.B.

Contribuţie la bazele cristalizării din solvenţi a acidului stearic. După o scurtă trecere în revistă a informaţiilor disponibile cu privire la habitus-ul şi poli-

morfismul celor trei modificaţii ale acidului stearic, se prezintă noi cercetări cu privire la cristalizarea din soluţii a acidului stearic. Din determinările exacte ale solubilităţii în decan, metanol şi butanonă, se pot face precizări privind domeniile de stabilitate ale celor trei modificaţii (A, B şi C). Căldurile de dizolvare calculate din solubilităţi au fost verificate şi prin calorimetrie directă în soluţie. Determinările domeniilor de temperatură şi de suprasaturare pentru separarea preferenţială a diferiţilor polimorfi au arătat că polimorful A şi C precipită în mod preferenţial la temperatura camerei. Pentru formele de echilibru s-a pus în evidenţă o concordanţă a formelor experimentale şi a celor stabilite teoretic. La creşterea feţei (110) a acidului stearic din butanonă, difuziunea de suprafaţă este etapa determinantă de viteză. Diferenţele găsite în mecanismele de creştere între modificaţia B şi C nu pot fi deocamdată interpretate în mod concludent.

BECKMANN, W., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 6, iun. 1984, p. 217—225.

A.W.

Efectul substituenţilor în formarea diacetanilidelor. Au fost sintetizate diacetanilide, din care unele pentru prima dată, utilizînd derivaţi monoacetilaţi ca substanţe de bază şi au fost caracterizate prin analize spectrale şi elementare. S-a standardizat o metodă care permite evaluarea cantitativă a derivaţilor mono- şi diacetilaţi. S-au stabilit corelaţiile liniare care există între diacetilare, pe de o parte, cu valorile Hammet ale substituenţilor şi, pe de altă parte, cu constantele de bazicitate ale derivaţilor monoacetilaţi. S-a sugerat un mecanism plauzibil pentru reacţia de diacetilare bazat pe observaţiile experimentale. S-a propus de asemenea o explicaţie pentru comportarea anormală a acetanilidelor care conţin substituenţi electrofili în poziţia orto.

AYYANGAR, N. R. şi SRINIVASAN, K. V., Can. J. Chem., **62**, nr. 7, iul. 1984, p. 1292—1296.

T.S.

Copolimerizarea etileniminei cu iniţiator polimeric. Lucrarea descrie o metodă de grefare a polietileniminei pe un polistiren de bază prin reacţia etileniminei în prezenţa clorurii ferice anhidre. Rezultă un lanţ pe care sînt distribuite întîmplător funcţiuni acroloiletilenimine ce acţionează ca iniţiatori şi, de asemenea, ca promotori. Scopul preparării unui astfel de copolimer grefat a fost acela de a explica de ce nu s-a observat niciodată reticularea la grefarea prin metoda propusă şi, de asemenea, diferenţele dintre proprietăţile fizice ale polimerului liniar şi ale copolimerului grefat. S-a constatat că cel mai mare procent de grefare se obţine prin reacţia care are loc în prezenţa $FeCl_3$ de concentraţie 0,05 M, pentru un timp de reacţie de 40 min, la 50°C. Procentul de grefare scade după 40 min, datorită degradării lanţului de polietilenimină grefată.

WOO, H. G., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 1, ian. 1984, p. 26—28.

T.S.

Formarea scheletului principal al biciclomicinei prin ciclizarea unor derivaţi de 6-hidroxi-3-(3-hidroxipropil)-2,5-piperazindionă. Biciclomicina, produsă de specii de *Streptomices*, are o biciclostructură interesantă şi o bioactivitate marcantă. Investigarea foarte interesantă şi importantă a corelaţiei dintre structură şi bioactivitate a condus la sinteza biciclomicinei şi analogilor ei. În articol se prezintă în detaliu sinteza scheletului principal al biciclomicinei. Sinteza derivaţilor de 3-(3-t-butoxipropil)-6-hidroxi-2,5-piperazindionă a fost realizată prin hidroxilarea 2,5-piperazindionelor corespunzătoare cu N-bromsuccinimidă, în prezenţă de apă, urmată de ciclizarea la derivaţi de 2-oxa-7,9-diazabiciclo [4,2,2] decan-8,10-dione (II). S-a constatat o interconversie între (II) şi spiro [oxolan-2,2'-piperazin]-3',6'-dione. Se discută mecanismul de formare a compusului (II).

SATO, Y., SHIN, C., SUMIYA, S., NAKAJIMA, Y. şi YOSHIMURA, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 5, mai 1984, p. 1265—1270.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Dirijarea cu ajutorul calculatoarelor a proceselor tehnologice în fabricarea amoniacului. Se arată posibilitatea conducerii cu ajutorul calculatoarelor a următoarelor procese din producţia amoniacului: reglarea temperaturii la ieşirea din cuptoarele tubulare pentru cracarea gazului metan; controlul raportului hidrogen/azot la intrarea în coloanele pentru sinteza amoniacului. Aplicarea conducerii tehnologiilor arătate cu ajutorul calculatoarelor a condus la o creştere considerabilă a preciziei în dozarea componentelor gazului de sinteză şi la o siguranţă mărită în funcţionarea instalaţiilor.

ANGHELOV, C. ANDONOV, D., GHEDOV, G., MALEAKOVA, N. şi LISEV, P., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 5, mai 1984, p. 214—218.

G.G.

ÎNGRĂŞĂMINTE

Pericolul de explozie în cazul azotatului de amoniu stabilizat. Azotatul de amoniu stabilizat este un sortiment de îngrăşăminte chimice, cu un conţinut de azot de circa 31%, pînă la 5% P_2O_5 şi circa 1% apă. Cercetările efectuate în vederea determinării gradului de inflamabilitate şi de explozie a azotatului de amoniu stabilizat au arătat că acesta prezintă caracteristici întru totul similare cu cele ale azotatului de amoniu obişnuit, în cazul producţiei, stocării şi a transportului fiind obligatorie respectarea normelor de prevenire a incendiilor şi exploziilor existente pentru NH_4NO_3.

ŢVETANOV, T. şi DIMITROV, I., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 6, iun. 1984. p. 276—277.

G.G.

Fosforitele şi acidul fosforic — materii prime pentru producerea îngrăşămintelor fosfatice pe piaţa mondială. Se prezintă date statistice recente, pe plan mondial, privind dezvoltarea producţiei şi a exportului de fosforite, utilizate drept materie primă pentru industria îngrăşămintelor chimice. În ultimii ani s-a intensificat şi exportul de acid fosforic. Se arată repartiţia pe plan mondial a producţiei de acid fosforic. Se analizează conjunctura economică mondială şi evoluţia preţurilor în domeniul materiilor prime fosforoase.

WALLMODEN, W., Chemik (R.P.P.), **37**, nr. 5, mai 1984, p. 135—138.

G.G,

INGINERIE CHIMICĂ

Estimarea erorilor în calculul coeficienţilor de transfer termic. Utilizarea programelor de calculator pentru evaluarea, proiectarea şi prezicerea performanţelor schimbătoarelor de căldură este tot mai larg răspîndită. Majoritatea acestora au corelaţii interne pentru stabilirea proprietăţilor fizice din curbele de regresie a datelor experimentale, folosind unul sau mai mulţi parametri. Eroarea medie a proprietăţilor prezise este de obicei cunoscută. Erorile apărute în estimarea densităţii, vîscozităţii, căldurii specifice şi conductivităţii termice pot duce la erori importante în valoarea calculată a coeficientului de transfer termic. Prin exemplele prezentate se dovedeşte că aceste erori afectează coeficienţii de transfer în film, neavînd practic influenţă asupra căderilor de presiune. Analiza este efectuată numai pentru un singur schimbător. În cazul mai multor schimbătoare legate în serie, efectul erorilor este amplificat.

VENKATESH, C. K., Hydroc. Process, **63**, nr. 7, iul. 1984, p. 56—58.

T.S.

Transfer de masă în medii înalt-viscoase. Industriile chimică, farmaceutică şi petrochimică, precum şi cea alimentară au de rezolvat într-o măsură crescîndă probleme legate de transferul de masă în medii de înaltă viscozitate. Proiectarea aparaturii de schimb de masă pentru asemenea medii este foarte dificilă din cauza numărului

redus al datelor experimentale existente. Din această cauză, pe un singur taler perforat s-a studiat mai întîi evaporarea ciclohexanolului pur în aer, iar apoi absorbţia oxigenului din aer în amestecuri de glicerină-apă, la schimbarea sistematică a parametrilor de lucru. Rezultatele determinărilor arată că, la valorificarea optimă a proceselor decisive de transport de masă, performanţa de separare a unui taler perforat poate fi considerabil mărită prin alegerea corespunzătoare a condiţiilor de lucru şi prin măsuri constructive simple (modificarea înălţimii barajului, umplutură suplimentară).

MAHIOUT, S. şi VOGELPOHL, A., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 7, iul. 1984, p. 275—279.

A.W.

Membranele lichide. Procedeul de separare a substanţelor cu ajutorul membranelor lichide constituie o îmbinare într-un proces unic a extracţiei lichid-lichid cu reextracţia lichid-lichid. Se prezintă bazele teoretice ale procesului şi se dau schemele unor instalaţii cu membrane lichide. Dintre aplicaţiile practice ale membranelor lichide sînt descrise: extracţia unor metale (Cu, W, Zn, V, Cr, Ni, U) din soluţii apoase; separarea mercurului din ape reziduale; diferite utilizări în medicină. Se analizează unele aspecte economice ale procedeului.

LESZCZYNSKI, S., Chemik (R.P.P.), **37**, nr. 5, mai 1984, p. 128—131.

G.G.

Distilarea prin membrană. La distilarea prin membrană, mecanismul transportului este următorul: o membrană neumectabilă separă două lichide cu temperaturi diferite, de exemplu o soluţie de sare, cu temperatură mai ridicată, şi apă curată, avînd temperatură mai mică. Diferenţa de temperatură are ca urmare o diferenţă de presiune de vapori, astfel încît, la folosirea unei membrane poroase, se produce un transport de molecule de vapori de la partea caldă la partea rece a membranei. Deoarece principiul de bază este neumectabilitatea, numai vaporii pot trece prin membrană. Este un proces similar procesului de vaporizare, transport şi condensare care are loc la distilare. La distilarea prin membrană au rol important trei grupe de parametri: geometrici (care privesc şi membrana), specifice materialului şi inginereşti. Se discută dependenţa distilării prin membrană de aceşti parametrii ai procesului şi posibilităţile de recuperare a energiei. De asemenea se discută aplicaţii ale distilării prin membrană pentru obţinerea unei ape de înaltă puritate, concentrarea unor soluţii şi recuperarea de substanţe valoroase. Se conclude că aplicabilitatea distilării prin membrană este justificată prin proprietăţi bune pentru separare, mod simplu de lucru, nivel scăzut de temperatură, consum scăzut de energie, mod de lucru favorabil din punct de vedere economic.

SCHNEIDER, K. şi VAN GASSEL, T. J., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 7, iul. 1984, p. 514—521.

E.B.

Evaluarea rezultatelor de separare la cristalizarea în coloană. Ca procedeu analog distilării în coloane, Schildknecht şi Vetter au dezvoltat cristalizarea în coloană. Coloana de cristalizare de tip Schildknecht este adecvată pentru experimentări pe scară de laborator în vederea îmbogăţirii în componente în amestecuri binare sau cu mai multe componente. Puritătile produselor care se separă la capătul şi baza coloanei depind de repartiţia concentraţiilor pe înălţimea coloanei. Influenţă asupra acestei repartiţii de concentraţii au toţi factorii determinanţi ai procesului, dintre care mai importanţi sînt: concentraţia la intrare a amestecului, viteza şi raportul fluxurilor de faze în coloană, proprietăţile specifice ca material ale cristalizatului rezultat şi ale fazei lichide în contracurent, intensitatea aducerii şi scoaterii de energie la baza şi capul coloanei. Pentru evaluarea capacităţi de separare se indică în literatură un factor de separare. Acesta prezintă, însă, anumite inconveniente. Ca urmare, în lucrare a fost definit un nou factor calitativ de separare, care permite atît determinarea domeniului optim de funcţionare a coloanei, cît şi indicarea eficienţei acesteia.

BRENDLER, L., Chem. Tech. (Leipzig), **36**, nr. 8, aug. 1984, p. 329—332.

E.B.

Metodă pentru prezicerea temperaturii în coloanele de distilare. Analiza coloanelor de distilare necesită adesea date privind temperaturile pe anumite talere sau profilul de temperatură pe lungimea coloanei. O aproximare uzuală pentru a obţine aceste informaţii este utilizarea unei simulări riguroase taler cu taler a distilării, în mod frecvent cu ajutorul unui computer. În cele mai multe cazuri, o aproximare riguroasă este imposibilă sau necesită un efort prea mare. De exemplu, o schemă de optimizare a controlului pe flux rareori are suficient spaţiu (memorie disponibilă în computer) sau timp real pentru un calcul exact al temperaturilor pe talerele coloanei. Metoda simplificată pentru estimarea temperaturilor pe taler prezentată, admite viteze de curgere constante ale vaporilor şi lichidului în cele două zone ale coloanei şi volatilităţi relative constante pe fiecare zonă. Pentru verificarea metodei se exemplifică rezultatele obţinute pentru separarea butan/pentan cu un microcomputer, comparativ cu cele indicate de un simulator de proces.

RICE, V. L., Hydroc. Process., **63**, nr. 8, aug. 1984, p. 83—84.

T.S.

Probleme ale proiectării şi exploatării evaporatoarelor pentru substanţe sensibile termic. Condiţiile speciale la evaporarea substanţelor sensibile termic au dus la elaborarea unor tipuri de evaporatoare deosebit de indicate în acest scop. Se prezintă influenţa temperaturii în timpul procesului de evaporare, la diferitele tipuri de evaporatoare, şi se explică avantajele şi dezavantajele utilizării aburului de acţionare. Se constată că sistemele funcţionînd după principiul peliculei descendente sînt deosebit de adecvate pentru sarcinile date. Se discută domeniile de utilizare şi parametrii de proiectare a unui asemenea evaporator, precum şi exemple de ridicare la scară reuşită, cu trătamentul cel mai protector al produsului şi economii energetice.

JACH, K. W. şi STAGE, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 6, iun, 1984, p. 231—236.

A.W.

Analiză cantitativă de siguranţă a unor sisteme tehnice cu instalaţii de stocare intermediară. La proiectarea multor sisteme de producţie sigure trebuie să se ţină seamă de instalaţii speciale de stocare pentru purtători de energie, materii prime şi auxiliare, precum şi pentru produse intermediare, finale şi reziduale. O dimensionare optimă şi o introducere structurală a unor asemenea instalaţii de stocare în sisteme tehnice presupune între altele posibilitatea unei aprecieri cantitative exacte a măririi siguranţei sistemului prin dispozitive de stocare. O aplicare largă a modelelor şi algoritmelor propuse de diverşi cercetători nu a fost, însă, posibilă din cauza specificului lor relativ pronunţat şi a condiţiilor limitante. În lucrarea lor, autorii prezintă modele pentru analiza cantitativă de siguranţă pentru sisteme cu instalaţii de stocare intermediară. Aceste modele se bazează pe teoria proceselor Marcov. Se dă atenţie structurilor de tip producător-stocare-consumator. Pentru exemplificare a fost efectuată analiza cantitativă de siguranţă a unei instalaţii la care s-au luat măsuri pentru mărirea siguranţei. Din multitudinea calculelor de variante efectuate, avînd în vedere diferitele redundanţe şi capacităţi de stocare, a rezultat că, ţinînd seama de redundanţa aparatului, mărirea disponibilităţii sistemului este cea mai gravantă la o redundanţă de reactor, deoarece reactoarele dispun de cel mai scăzut nivel de siguranţă. Sistemul de program eficient, folosit pentru simularea caracteristicilor de siguranţă ţine seamă de structurile de bază relevante de siguranţă.

FAHNER, J. şi NEUMANN, W., Chem. Tech. (Leipzig), **36**, nr. 8, aug. 1984, p. 319—322.

E.B.

LACURI ŞI VOPSELE

Aplicaţia industrială a unor lacuri cu două componente cu conţinut ridicat de solide. Lacurile poliuretanice cu două componente, cu conţinut ridicat de solide, s-au impus în aplicaţii industriale datorită unei palete largi de proprietăţi: sînt favorabile mediului înconjurător prin emisiuni reduse de compuşi organici (eliberare minimă de produse de scindare şi de reacţii la uscarea şi întărirea lacurilor); emisiune minimă de solvent din cauza conţinutului ridicat de solide), economisirea de energie atît la aplicarea lacurilor cît şi la uscarea acestora; excelentă capacitate de umplere, mai ales pe fonduri aspre, ceea ce permite o raţionalizare a muncii prin micşorarea numărului de etape de lucru în vederea obţinerii unei anumite grosimi de peliculă de lac şi chiar prin reducerea peliculei la un singur strat. Profilul de proprietăţi a lacurilor cu două componente, cu conţinut ridicat de solide, care le fac aplicabile în industrie, de exemplu pentru lacare într-un singur strat pe oţel, se referă atît la proprietăţile peliculei, respectiv ale suprafeţei acesteia (excelente proprietăţi mecanice, posibilitatea de a realiza un grad de luciu dorit, stabilitate la intemperii la nivel industrial, excelentă stabilitate chimică) cît şi la proprietăţile legate de fondul de oţel. Posibilităţile obţinerii unei aderenţe mai bune a lacurilor cu două componente, cu conţinut ridicat de solide, pe fonduri de oţel au fost studiate din două puncte de vedere: acţiunea tratamentului prealabil al fondului de oţel asupra aderenţei; modificarea compoziţiei, respectiv a proprietăţilor peliculei de lac.

LAIBLE, R., Farbe Lack, 90, nr. 8, aug. 1984, p. 653—659.

E.B.

Contribuţii la sinteza unor pulberi de acoperire. Pulberile de acoperire pe bază de răşini epoxidice formează astăzi o componentă esenţială a vopselelor. În articol se descrie reacţia dintre o răşină epoxidică şi anhidrida acidului tetrahidroftalic, respectiv anhidrida acidului 3-clortetrahidroftalic, în vederea producerii unei pulberi de acoperire printr-un proces continuu. Reacţia anhidridei acide cu o răşină epoxidică se desfăşoară în două etape: reacţia anhidridei cu o grupă hidroxil (catalizată de o sare cuaternară de amoniu); adiţia de epoxid a grupei carboxil formate. Scopul studiului a fost stabilirea influenţei condiţiilor experimentale asupra celor două reacţii. Au fost variate tipul compoziţiei, temperatura de reacţie şi durata de şedere a masei de reacţie în malaxorul continuu (la temperatură constantă) şi au fost formulate condiţiile optime de reacţii.

MATĚJIČEK, A., KAŠKA, J., SIVOKOVÁ, M., KLABAN, J. şi HORKY, J., Farbe Lack, 90, nr. 8, aug. 1984, p. 659—662.

E.B.

Folosirea itabiritului în protecţia anticorosivă de lungă durată. Itabiritul este un mineral de oxid de fier degradat mineralogic şi format cel puţin 80—90% din hematit, o formă parţial lamelară sau granulară a Fe_2O_3. Această formă cristalină are un aspect argintiu, cu luciu metalic. Pigmentul imprimă vopselelor o protecţie anticorosivă de lungă durată. Autorul a studiat capacitatea deosebită a pigmentului în legătură cu mărirea şi forma particulelor, problema acţiunii de barieră, stabilitatea la intemperii. De asemenea a cercetat cauza pentru care aderenţa unor lianţi oxidativi este îmbunătăţită pe suprafeţe de zinc de către itabirit.

SCHMID, E. V., Farbe Lack, 90, nr. 9, sept. 1984, p. 759—765.

E.B.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cercetări cu privire la îmbogăţirea de ergosterol şi ubichinone în fracţiunile lipide-hidrocarburi prin repartiţie multiplicative. Atît ergosterolul cît şi ubichinonele sînt valoroase materii prime pentru industria farmaceutică, primul fiind punctul de plecare pentru sinteza vitaminei D_2, iar ultimele obţinînd importanţă ca medicament coronarian. Obţinerea lor din fracţiunile lipide-hidrocarburi este însă îngreunată datorită proporţiei mari de hidrocarburi, mai ales cînd fracţiunea de hidrocarburi este alcătuită din diferite clase de substanţe şi indivizi dintr-o fracţiune de la distilarea ţiţeiului. În articol sînt prezentate cercetările pentru îmbogăţirea celor doi compuşi biologic activi cu ajutorul repartiţiei multiplicative. S-a ales repartiţia multiplicativă deoarece permite separarea unor amestecuri de substanţe, cu cea mai mare menajare a substanţelor şi cu un consum de timp relativ scăzut. Dintre sistemele de solvenţi testate, din motive economice au fost alese sistemele benzină-metanol şi benzină-metanol-apă. Rezultatele cercetărilor au dus la concluziile următoare: În cadrul unui domeniu limitat (4—5 elemente) a fost identificată întreaga cantitate de ubichinonă-9. Cînd procentul de hidrocarburi este mai mare de 70%, îmbogăţirea în ubichinonă-9 pînă la circa 2% nu este avantajoasă în comparaţie cu metodele de lucru convenţionale. Cînd procentul de hidrocarburi este mai mic de 1%, ubichinonele pot fi separate cu uşurinţă prin repartiţie multiplicativă. Separarea lor poate fi legată cu obţinerea concomitentă a ergosterolului. Pentru ergosterol, a fost atinsă în fazele superioară şi inferioară o îmbogăţire mai mare de 20%, care ar putea fi îmbunătăţită prin optimizarea procedeului de repartiţie.

WORBS, M., VOIGT, B. GABSCH, G. şi FREUDENBERG, B., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 8, aug. 1984, p. 340—344.

E.B.

Neutralizarea şi dezodorizarea uleiurilor şi grăsimilor alimentare în instalaţii funcţionînd după principiul peliculei în contracurent în mai multe trepte: — Principii de bază şi economicitate. Spre deosebire de procesul cu peliculă în contracurent, într-o singură treaptă, într-un cîmp de temperatură impus din afară, prezentat în anul 1976, la procedeele noi, în mai multe trepte apar, în comparaţie cu procedeul într-o singură treaptă, diferenţe de trei ori mai mici ale numărului Reynold pentru curentul de vapori între capul coloanei şi fundul ei. Aceasta determină presiuni diferenţiale în mod corespunzător mai mici. Dezvoltarea în continuare a procedeului cu peliculă în mai multe trepte a dus la construirea unor instalaţii, putînd funcţiona în condiţii, care fac posibilă o neutralizare a untului de cacao fără modificarea structurii de glicerină şi care sînt avantajoase din punct de vedere economic.

STAGE, H., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 7, iul. 1984, p. 255—264.

A.W.

Tratarea gazelor cu aciditate ridicată. Înainte de criza energetică, disponibilitatea de surse de energie ieftine a determinat utilizarea numai a resurselor de gaze naturale cu conţinut scăzut sau mediu de componente acide (CO_2, H_2S). Preţurile actuale ridicate ale energiei au făcut să devină interesantă folosirea gazelor acide. Procesele cele mai avantajoase s-au dovedit a fi cele cu solvent, care permit tratarea gazelor cu circa 60% CO_2. În lucrare se prezintă avantajele procedeului Cryofrac bazat pe separarea cu solvent, faţă de procedeele ce realizează separarea prin distilare. Procedeul Cryofrac poate fi aplicat gazelor naturale cu conţinut de gaze acide mediu sau ridicat, la recuperarea avansată a petrolului prin injectarea de CO_2 şi la purificarea gazului de sinteză — materie primă. Utilizînd un solvent selectiv specific, procesul poate fi aplicat în două variante: procedeul simplificat, în care nu se separă individual componentele acide conţinute în materia primă, şi procedeul selectiv, în care CO_2 şi H_2S se obţin ca produse unitare.

GAZZI, L., D'AMBRA R. ş.a., Hydroc. Process, 63, nr. 7, iul. 1984, p. p. 99—103.

T.S.

PETROCHIMIE

Tendinţe de dezvoltare în tehnica de separare termică. Dependenţa Europei de importurile de petrol a dus în ultimul deceniu la o politică consecventă de elaborare şi realizare a unor măsuri pentru economia de

energie în mai toate domeniile industriale şi comunale. În felul acesta au fost urmărite progrese, cu ajutorul cărora a putut fi stăvilită în mare măsură scumpirea continuă a energiilor primare şi a materiilor prime. Aceste restricţii au dus la reechiparea multor instalaţii industriale existente, dar şi la elaborarea unor procedee noi cu luarea în consideraţie a actualelor condiţii de rentabilitate, în care, pe lîngă situaţia energetică, trebuie să se ţină cont şi de valorificarea maximă a materiilor prime printr-o tehnologie optimă şi, astfel, de criteriile ecologice ale reducerii la minim a deşeurilor şi a poluării mediului ambiant. În articol se insistă asupra noilor tipuri de umpluturi pentru coloanele de separare. Pentru exploatarea cu economie de energie a unei instalaţii de separare termică, un parametru de evaluare hotărîtor este pierderea specifică de presiune a aparatului. Într-o formă tabelară se arată cum, la rectificări cu un mare număr de talere teoretice, se pot realiza, fără alte măsuri, importante economii de energie, şi anume: prin folosire de vid; la sistemele cu mai multe coloane, la care vaporii din capul coloanei, la presiune ridicată, se folosesc la încălzirea blazei coloanei, cu presiune joasă; o pierdere specifică de presiune mică este avantajoasă, fiind totodată şi o condiţie esenţială pentru utilizarea economicoasă a principiului pompei termice; prin comprimarea vaporilor din capul coloanei şi utilizarea lor pentru încălzirea blazei. Dintre umpluturile şi împachetările de coloană eficiente, în articol sînt prezentate numai acelea, pentru care se dispune de date de evaluare tehnologice.

BILLER, R., Chem. Ind. 107(XXXVI), nr. 6, iun. 1984, p. 340—344.

A.W.

POLUARE

Protecţia mediului înconjurător la utilizarea pe scară industrială a cărbunilor. La folosirea/transformarea cărbunilor sînt puse în libertate substanţe dăunătoare legate în aceştia, ceea ce poate conduce la o poluare a mediului înconjurător. La toate posibilităţile de valorificare a cărbunilor potenţialul emisiunilor este relativ ridicat. Pornind de la discutarea bazelor tehnice sînt descrise sursele de emisiuni la cele mai importante procedee (cocserii, centrale energetice cu huilă, centrale energetice combinate, arderi în pat fluidizat, centrale energetice cu cărbune brun, înnobilarea cărbunilor), greutatea căzînd pe producerea de curent electric şi înnobilarea cărbunilor.

ALLHORN, H., HUBER, W. şi BIRNBAUM, U., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 8, aug. 1984, p. 590—598.

E.B.

Incinerarea reziduurilor de la o întreprindere chimică. Produsele reziduale provenite de la o întreprindere chimică cuprind substanţe gazoase, lichide şi solide, care trebuie îndepărtate fără poluarea mediului înconjurător. În timp ce deşeurile solide şi lichide pot fi transportate cu uşurinţă la o staţie centrală de incinerare sau la depozit, transportul deşeurilor gazoase, sub formă de fluxuri de gaze reziduale, la o staţie de purificare a gazelor reziduale este posibilă numai pe o distanţă limitată. Aceasta a condus la tratarea directă a gazelor reziduale în ultima treaptă a fluxului tehnologic astfel ca componentele poluante pentru mediu să fie recirculate sau trecute în forme neproblematice. Cînd sînt prezente mai multe substanţe poluante pentru mediul înconjurător, care au proprietăţi diferite, se recurge deseori la o instalaţie de purificare termică a gazelor reziduale, la care hidrocarburile, prin ardere, sînt trecute în H_2O şi CO_2. Pe baza a două instalaţii de incinerare similare se arată exemplificat ce probleme s-au ridicat la punerea temei, cum a fost elaborat un concept de proiect şi ce experienţe au fost dobîndite la punerea în funcţiune şi funcţionarea instalaţiei timp de doi ani.

HÜNING, W., NENTWIG, H. şi GOCKEL, C., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 7, iul. 1984, p. 521—526.

E.B.

Probleme de reziduuri la produse organice cu clor I: clormetani. În ultimii ani, problemele ecologice legate de obţinerea şi utilizarea produselor organice cu clor au dobîndit o importanţă crescîndă. În cadrul unui studiu întreprins de Oficiul pentru protecţia mediului din Berlin trebuiau sistematizate procesele de obţinere a produselor organice cu clor cu reziduurile lor şi trebuiau indicate posibilităţile de evitare şi de valorificare a acestora din urmă. În centrul acestui studiu stau reziduurile solide şi lichide, inclusiv HCl şi soluţiile de acid clorhidric, în timp ce problemele de gaze şi ape reziduale sînt atinse doar tangenţial. În prezentul articol sînt abordate, după criteriile menţionate, următoarele tehnologii: dezvoltarea clorurării metanului la clorurarea în continuare a clorurii de metil; oxiclorurarea metanului; clorurarea specială a metanului pentru obţinerea tetraclorurii de carbon; cloroliza la presiune scăzută a reziduurilor de hidrocarburi clorurate; cloroliza la presiune ridicată a reziduurilor de hidrocarburi clorurate; dinamica producţiei derivaţilor de clormetan; cantităţile de reziduuri la obţinerea derivaţilor de clormetan; reziduuri la obţinerea organosilanilor; reziduuri la obţinerea hidrocarburilor fluorurate.

SCHULZE, J. şi WEISER, M., Chem. Ind. 107, (XXXVI), nr. 6, iun. 1984, p. 347—353.

A.W.

APE REZIDUALE

Tehnica purificării anaerobe a apelor reziduale. În ultimii ani s-a dezvoltat tehnica anaerobă ca o alternativă la tehnologia aerobă, convenţională, pentru îndepărtarea deşeurilor organice dizolvate în ape reziduale. Ambele tehnici prezintă avantaje şi dezavantaje. Pentru înlăturarea dezavantajelor tehnicii anaerobe a fost necesar să se realizeze în reactorul anaerob o cît mai mare capacitate de conversie în ceea ce priveşte consumul de oxigen necesar. Aceasta a condus direct la reactoare mici. Stabilitatea procesului a fost asigurată prin folosirea numai în parte a capacităţii existente a reactorului. În articol se discută modul cum se poate realiza capacitatea de conversie dorită, într-un reactor de mare productivitate, şi ce urmări are pentru proiectarea unui reactor optim. În continuare sînt discutate diferitele tipuri de reactoare folosite în tehnica anaerobă pentru purificarea apelor reziduale. Se remarcă faptul că drept bază pentru un reactor de mare productivitate cel mai adecvat este procedeul anaerob cu pat fluidizat.

HEIJNEN, J. J., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 7, iul. 1984, p. 526—532.

E.B.

Biologii cu suport în tehnologia apelor reziduale. Sarcina unui bioreactor nu constă numai în crearea condiţiilor optime pentru formarea microorganismelor, ci şi în realizarea separării lor în condiţii optime din apa reziduală purificată. În practică au fost introduse două procedee diferite: reactorul cu readucerea parţială a nămolului cu organisme, depus separat („biologia nămolului activat") şi reactorul cu microorganisme sesile pe materiale-suport („biologia cu suport"). Ambele pot funcţiona, după scop, aerob, anoxic, respectiv anaerob, şi chiar pot fi combinate între ele. Există multiple posibilităţi de a imobiliza biomase şi a le introduce, fixate pe diferite suporturi, în reactoare. De asemenea există diferite tipuri de reactoare, ţinînd seamă de scopul urmărit, respectiv de gradul de purificare a apelor reziduale. În articol sînt discutate cele mai importante tipuri de reactoare cu biomase imobilizate, reactoare cu corpuri în suspensie/pat fluidizat, sistemul Katox/pat fluidizat cu trei faze, reactoare cu pat fix/filtre pentru ape reziduale/filtre biologic active. De asemenea sînt prezentate biologiile cu suport în procesul cu nămol activat. Biologiile cu suport prezintă ca avantaje generale: volum mai mic pentru reactor şi durată mai redusă pentru reacţie, datorită concentraţiei mărite a biomasei; reducerea volumului sau

eliminarea bazinului de limpezire finală, datorită unui indice mai bun de nămol şi fixării în reactor, respectiv filtru; posibilitatea unei vieţi mai lungi a nămolului, favorabilă pentru tulpini speciale şi nitrificante care se înmulţesc lent; nu se formează nămoluri plutitoare la degradarea hidrocarburilor sau la nitrificare; prin alegerea unor suporturi adecvate, cu acţiune sinergetică, cum este cărbunele activ foarte poros, se realizează o creştere a stabilităţii procesului şi a activităţii de degradare faţă de substanţe conţinute în ape reziduale, greu degradabile biologic.

OEHME, CHR., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 8, aug. 1984, p. 599—609.

E.B.

COROZIUNE

Comportarea la coroziune electrochimică a fierului de înaltă puritate nitrurat cu fascicul ionic, în funcţie de structura stratului de nitrurare. Structura straturilor de nitrurare obţinute în condiţii speciale de nitrurare cu fascicul ionic pe monocristale de fier cu orientarea {210} şi {110} şi pe fier de înaltă puritate policristalin a fost reprezentată prin microscopie electronică fotoelectrică şi cu baleiaj (faza γ'-Fe_4N, faza ε-$Fe_{2-3}N$, amestec de faze de nitrurare γ' şi ε). Din panta curbelor de densitate de curent/potenţial, la potenţialul de repaus înregistrat în H_2SO_4 0,2 N, se trage concluzia că are loc o descreştere a vitezei de coroziune în cazul unei acoperiri complete cu strat de nitrurare şi o creştere a vitezei de coroziune în cazul unei acoperiri parţiale cu strat de nitrurare.

EBERSACH, U., NOACK, E. şi WEISSMANTEL, Ch., Korrosion, 15, nr. 3, 1984, p. 133—146.

A.W.

Un dispozitiv experimental pentru simularea coroziunii prin eroziune. Se propune o celulă electrochimică pentru simularea coroziunii în timpul eroziunii provocate de diverse forme de mişcare (de un vibrator, într-o moară cu vibraţii) şi la diferite înălţimi de umplere. Dispozitivul permite efectuarea unor determinări electrochimice în timpul lovirii probei de corpuri solide, proba metalică examinată constituind electrodul de lucru. Deformarea suprafeţei electrodului (fier de 99,97% puritate) în urma impactelor cu bile de sticlă în apă bidistilată, lipsită de oxigen a fost înregistrată pe secţiuni transversale metalografice prin microscopie electronică cu baleiaj (topologia suprafeţei) şi microscopie optică (structura), dovedindu-se astfel existenţa unor condiţii de eroziune. Din natura deformării s-au dedus interacţiuni posibile între solicitarea mecanică şi corosivă a suprafeţelor metalice. Astfel, celula se pretează la studiul mecanismelor de deteriorare.

HÜBNER, W., ROMMEL, A., LEITEL, E. şi THIESSEN, K. P., Korrosion, 15, nr. 3, 1984, p. 119—132.

A.W.

Coroziunea buteliilor de oţel pentru gaze de înaltă presiune. — O trecere în revistă. Se dă o trecere în revistă a deteriorărilor prin coroziune a buteliilor de oţel pentru gaze, cu referiri la literatura de specialitate disponibilă. Se conclude că deteriorările se datorează, de fapt, pătrunderii umidităţii în butelii. În afară de coroziunea generală, cît şi de coroziunea în puncte, buteliile din oţeluri de înaltă rezistenţă prezintă şi deteriorări cauzate de fisurări transcristaline sau fracturări prin friabilitate, care sînt atribuite fisurărilor induse de hidrogen sau fisurării prin coroziune catodică sub sarcină. Se discută măsurătorile de control.

FRÖMBERG, M., Korrosion, 15, nr. 3, 1984, p. 147—156.

A.W.

DIVERSE

Vitamine în cosmetică. Importanţa acestei clase de compuşi naturali în preparatele cosmetice constă nu în suprimarea unor agenţi patogeni prin utilizare externă, ci în aceea că posedă o serie de proprietăţi fizice şi chimice, care permit utilizarea raţională şi justificată a vitaminelor în produsele cosmetice. De aceea, în articol nu se discută acţiunile biologice şi fiziologice ale vitaminelor, ci utilizarea lor ca antioxidanţi, stabilizatori, blocanţi de nitrozamine, filtre de UV, regulatori ai procesului de cheratinizare, agenţi pentru păstrarea umidităţii, structuranţi ai părului, plastifianţi şi coloranţi. În introducerea articolului se fac unele precizări privind vitamina A, vitamina E şi C, insistîndu-se mai mult asupra utilizării acestor două din urmă ca stabilizatori, substanţe **active** şi pentru prevenirea formării de nitrozamine. Se discută apoi utilizarea amestecului de vitamină E şi ascorbilpalmitat pentru combaterea mătreţii (blocarea formării de lipoperoxizi), în preparatele contra acneelor şi a altor neuniformităţi ale pielei. Se arată intervenţia acidului şi a esterilor vitaminei A în controlul proceselor de cheratinizare. Din seria vitaminelor B, pentru cosmetică prezintă interes mai ales vitamina B_5 (acidul pantotenic şi pantenolul) şi vitamina B_6 (piridoxin) din care cauză aceste vitamine sînt tratate mai amănunţit în privinţa proprietăţilor şi utilizărilor lor. Astfel, se menţionează acţiunea sebosupresivă a unor compuşi ai piridoxinei şi cea de îmbunătăţire a structurii părului manifestată de acidul pantotenic şi pantenol. Vitamina H sau biotina se utilizează doar în urme în preparatele cosmetice, datorită mai ales insolubilităţii şi resorbţiei proaste de către piele a ei. Pentru colorarea produselor cosmetice se folosesc carotinoidele. În încheiere se menţionează pe scurt utilizarea acetatului vitaminei E în cremele pentru piele.

ERLEMANN, G. A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 110, nr. 7, 19 apr. 1984, p. 181—186.

A.W.

Enzime pentru detergenţi lichizi. Detergenţii lichizi prezintă interes din următoarele motive: (a) se constată o renunţare la procedeele de înălbire; (b) produsele lipsite de fosfaţi sînt tot mai căutate din considerente de protecţie a mediului; (c) posibilitatea utilizării unor concentraţii ridicate de agenţi activi de suprafaţă în formulări lichide face ca acestea să fie deosebit de indicate pentru tratamentele locale suplimentare ale ţesăturilor murdărite şi îndepărtarea grăsimii şi uleiului mai ales din materialele textile moderne. În legătură cu introducerea enzimelor în aceşti detergenţi lichizi, autorul ajunge la concluziile: (1) enzimele proteolitice, ca Maxatase(R) şi Maxacal(R) contribuie considerabil la mărirea performanţelor detergenţilor lichizi pentru sarcini grele; (2) în special pretratamentul ţesăturilor de spălat cu un detergent lichid enzimatic este foarte eficient; (3) principalii factori care influenţează asupra stabilităţii enzimelor în detergenţii lichizi pentru sarcini grele sînt *p*H-ul, activitatea apei, nivelul de Ca, agenţii tensioactivi şi solvenţii. Se recomandă luarea în consideraţie a acestor concluzii la optimizarea stabilităţii enzimelor.

MAASE, F. W. J. L., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 110, (80), nr. 6, 5 apr. 1984, p. 163—164.

A.W.

Noi materiale fotosensibile pe bază de Cu-PbI_2. Fabricarea unor noi materiale fotosensibile sub formă de straturi subţiri a determinat iniţierea unor studii asupra caracteristicilor optice ale fotodescompunerii amestecurilor metal—dielectric Cu—PbI_2. Lucrarea prezintă rezultatele experimentale obţinute în cazul amestecurilor cu concentraţie scăzută de cupru. Variaţiile fotometrice asociate cu cele ale constantelor optice provocate prin fotodescompunerea amestecului sînt discutate şi analizate în vederea unei posibile optimizări a proprietăţilor fotografice. Este propus un nou fotosistem de contrast optimizat, constituit dintr-un strat de amestec metal—dielectric depus pe un strat de cupru, ambele grăsimi fiind ajustate astfel încît sistemul să fie antireflectant la $\gamma = 632{,}8$ nm.

BOIVIN, G. şi THERIAULT, J. M., Can. J. Phys., 62, nr. 8, aug. 1984, p. 811—822.

T.S.

REÎNNOIŢI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1985

LA PUBLICAŢIILE

INSTITUTULUI CENTRAL DE CHIMIE

revista de chimie

materiale plastice

Destinate atît specialiştilor din sectorul cercetării cît şi celor care lucrează nemijlocit în producţie, revistele noastre, singurele publicaţii de acest gen din ţară, vor publica pe mai departe studii şi comunicări privind cercetarea ştiinţifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producţie şi eficienţa acesteia, teme de inginerie chimică şi de utilaje precum şi o gamă bogată şi diversă de informaţii referitoare la evoluţia chimiei pe plan mondial.

ABONAMENTE LA:

I.P.A.C. — Administraţia, Bucureşti, str. Bosianu nr. 27—29, sector 4, telefon: 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148 cont virament: 30.14.6.03.01. B.N.R.S.R., filiala sectorului 4

CONSULTEZ LES PUBLICATIONS ROUMAINES

revista de chimie

materiale plastice

qui vous informent sur les derniers progrès realisés dans le domaine de la recherche, de la technologie chimique, de l'ingénierie chimique et de l'outillage chimique; de même on y publie des problèmes concernant l'organisation scientifique de la production, la qualité des produits, l'élargissement des sortiments, des problèmes de perfectionnement et de spécialisation des cadres techniques. La rédaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

RÉDACTION:

Roumanie — Bucarest, 139, Calea Plevnei secteur VI, 77131 Bucarest BP 12 — 202 telef 492260, telex 10944 ichim

Abonnements par ROMPRESFILATELIA, secteur export-import presse, PB 12—201 Bucarest telex 10376 — prsfir, Bucarest 64—66, Calea Griviţei Roumanie

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini scrise la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu: peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul patentului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale, pe manuscrise redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori; nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei. 139, telefon 49.22.60, Sect. 6, Bucureşti. C.P. 12—202. cod. 77 131.

(Urmare din nr. 12, 1984)

Indicatori tehnico-economici '80

78.m. Procedeul Texaco

Acest procedeu permite obţinerea gazelor de sinteză prin gazeificarea cărbunilor sau a altor hidrocarburi solide incluzînd şi reziduurile provenite de la procesele de lichefierea cărbunilor.

Gazul de sinteză obţinut prin acest procedeu are, în funcţie de tipul de cărbune folosit, compoziţia indicată în tabel (din care rezultă, în cazul utilizării a două tipuri de cărbuni, influenţa compoziţiei acestora asupra compoziţiei gazului de sinteză rezultat):

Compoziţia cărbunelui	Cărbune tip 1	Cărbune tip 2
Carbon	74,6	67,6
Hidrogen	5,3	5,2
Sulf	0,5	3,3
Azot	1,0	1,0
Oxigen	11,4	11,1
Cenuşă	7,2	11,8

Compoziţia gazului de sinteză, % vol.		
Hidrogen	35,8	35,7
Oxid de carbon	50,7	44,7
Bioxid de carbon	13,1	18,0
Azot şi argon	0,2	0,5
Metan	0,1	0,1
Hidrogen sulfurat	0,1	1,1

Acest procedeu de gazeificare se caracterizează prin folosirea unor temperaturi ridicate (1300—1600°C) şi a unor presiuni foarte ridicate (pînă la 83 at), temperatura gazelor ce părăsesc instalaţia atingînd, dacă nu se solicită o răcire suplimentară, 200—400°C.

Procedeul constă din măcinarea fină a cărbunelui şi din amestecarea pulberii rezultate cu apă sau cu ulei pentru a fi introdus sub formă de pastă într-un gazeificator cu pat antrenat în care cărbunele vine în contact cu oxigenul şi cu vaporii de apă. Reacţia de gazeificare este rapidă, timpul de şedere în reactor a cărbunelui fiind de cîteva secunde, în care acesta se transformă, în principal, în oxid de carbon şi hidrogen.

Reactorul de gazeificare este un vas cilindric vertical sub presiune, căptuşit cu materiale refractare. Datorită temperaturii ridicate de lucru, cenuşa se acumulează la baza reactorului în stare topită, de unde se evacuează şi se răceşte cu recuperarea căldurii.

Gazele rezultate din proces sînt, de asemenea, răcite cu recuperarea căldurii şi, în final, spălate cu apă pentru reţinerea particulelor solide antrenate. Apa de spălare, după decantare, este recirculată.

Procedeul descris a fost iniţial experimentat în trei instalaţii pilot în cadrul centrului de cercetări Texaco-Montebelle din California şi apoi în trei instalaţii semiindustriale avînd capacităţi de gazeificare între 150 şi 400 t cărbune pe zi. Una din aceste instalaţii, amplasată în R. F. Germania, a experimentat gazeificarea unor game foarte largi de cărbune, funcţionînd peste 10 000 ore.

Datele acumulate pe parcursul experimentărilor au permis trecerea procedeului la scară industrială, în prezent fiind în curs de construcţie două instalaţii, şi anume, una cu o capacitate de gazeificare de 800 t/zi cărbune şi a doua cu o capacitate de gazeificare de 1000 t/zi.

Dintre procedeele de gazeificare din noua generaţie, procedeul Texaco se află în stadiul cel mai avansat.

n. Procedeul Tosco de gazeificare catalitică a cocsului de petrol

Acest procedeu permite obţinerea unui gaz de sinteză bogat în hidrogen ce poate fi utilizat atît ca resursă de hidrogen cît şi drept gaz combustibil, prin gazeificarea cocsului de petrol. Gazeificarea decurge cu oxigen şi vapori de apă, în prezenţa carbonatului de potasiu drept catalizator, situaţie în care consumul de oxigen se reduce practic la jumătate în comparaţie cu procedeele necatalitice de gazeificare.

Procedeul Tosco constă în introducerea cocsului măcinat la granule de sub 7 mm diametru, în amestec cu carbonatul de potasiu în gazeificator, unde gazeificarea are loc într-un curent de oxigen şi vapori de apă la temperaturi între 650 şi 800°C şi la presiuni de 3—17 at.

Temperatura relativ joasă de gazeificare simplifică construcţia şi totodată reduce costul reactorului de gazeificare, iar gazele brute rezultate sînt lipsite de gudroane sau de hidrocarburi superioare. Pulberile fine de cenuşă sau de cocs negazeificat, antrenate de curentul de gaze ce se evacuează din gazeificator, sînt reţinute cu ajutorul unui ciclon şi reintroduse în gazeificator.

Apoi gazele sînt răcite, cu recuperarea căldurii, şi spălate cu apă într-un scruber, pentru eliminarea totală a impurităţilor solide şi apoi sînt supuse purificării de hidrogen sulfurat printr-unul din procedeele convenţionale.

Vanadiul existent în cocs, reacţionează cu carbonatul de potasiu folosit drept catalizator cu formare de vanadat de potasiu (solubil în apă) care este reţinut de către scrubere şi cicloane şi care, după dizolvare în apă, se trimite într-o instalaţie de recuperare a vanadiului, de unde carbonatul de potasiu, rezultat în soluţie ca subprodus al separării, este refolosit drept catalizator în procesul de gazeificare.

Pierderile de catalizator pe ansamblul procesului de gazeificare nu depăşesc 0,5% faţă de cantitatea de cocs supusă gazeificării.

Gradul de conversie al cocsului în gaze este de 97—98%, iar randamentul termic global de 80%.

Compoziţia gazului rezultat raportată la uscat şi exprimată în % vol, este următoarea:

— hidrogen	43,0—48,3
— oxid de carbon	29,3—25,4
— bioxid de carbon	26,2—23,7
— metan	1,1—2,2
— hidrogen sulfurat	0,4—0,4

Procedeul a fost experimentat iniţial într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de gazeificare de 2 t/zi cocs de petrol şi, pe baza rezultatelor obţinute, s-a construit o instalaţie experimentală cu o capacitate de prelucrare de 45 t/zi cocs.

o. Procedeul U-Gas

Acest procedeu permite gazeificarea oricărui tip de cărbune pentru obţinerea gazului de sinteză, ce poate fi folosit drept combustibil, sau pentru chimizare.

În acest procedeu, cărbunele măcinat este introdus în reactorul de gazeificare cu pat fluidizat, în care, ca agent de fluidizare, se utilizează vapori de apă şi oxigenul sau aerul care contribuie la gazeificare. Temperatura la care are loc gazeificarea este de 1000—1050°C, iar presiunea de 24 at.

Datorită temperaturii ridicate în care are loc gazeificarea, din proces nu rezultă gudroane sau hidrocarburi lichide. Gazele rezultate după răcire, cu recuperarea căldurii, sînt supuse purificării, în vederea eliminării hidrogenului sulfurat, iar cenuşa rezultată se separă, pe la baza gazeificatorului.

Gradul de conversie a carbonului din cărbune în gazele rezultate este de 95—98%. Compoziţia gazului purificat rezultat, în % vol., este următoarea:

— oxid de carbon 37,1;
— bioxid de carbon 9,0;
— hidrogen 50,3;
— metan 3,6.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalaţie pilot, cu o capacitate de gazeificare de 30 t/zi cărbune.

p. Procedeul W-D/ICI

Acest procedeu permite gazeificarea cărbunilor, avînd un grad redus de expandare pentru obţinerea unor gaze combustibile cu puteri calorice mici sau medii.

Procedeul decurge în două trepte. În prima treaptă, cărbunele este supus unei distilări lente, cu separare de gudroane de hidrocarburi lichide şi de semicocs. Semicocsul rezultat este introdus în reactorul de cocsificare propriu-zis, în care, în contact cu aerul şi vaporii de apă, este complet gazeificat la hidrogen, oxid de carbon şi metan. În vederea obţinerii unor gaze combustibile cu puteri calorice mai mari, în loc de aer, în procesul de gazeificare se poate folosi un amestec de aer şi oxigen. Gazele rezultate sînt supuse desulfurării şi, apoi, destinate arderii în cuptoare sau cazane cu aburi. În condiţiile utilizării directe a gazelor fierbinţi, randamentul termic global atinge 90%, iar, în cazul în care gazele trebuie răcite, acesta se reduce la circa 75%. Procedeul descris este larg utilizat, de mulţi ani, la obţinerea, pe platformele metalurgice sau la fabricile de ciment, de gaze combustibile ce sînt fabricate în imediata apropiere a punctelor de consum.

r. Procedeul Wellman-Galusha

Acest procedeu permite obţinerea de gaze combustibile prin gazeificarea, la presiunea atmosferică, în pat fix, a lignitului, a antracitului, a cocsului şi a cărbunilor.

La partea superioară a gazeificatorului, deasupra acestuia, se află montat un siloz de cărbune, în care se introduce cărbunele măcinat destinat gazeificării. Din siloz, cărbunele este introdus, continuu, în reactorul de gazeificare, unde, în contact cu un curent de abur şi aer sau aer îmbogăţit în oxigen, are loc gazeificarea, cu formare de oxid şi bioxid de carbon, hidrogen şi azot.

Gazele fierbinţi rezultate din zona de combustie preîncălzesc stratul de cărbune ce se află situat deasupra zonei şi, apoi, sînt evacuate din gazeificator, pe la partea superioară a acestuia şi introduse într-un ciclon, pentru reţinerea pulberii antrenate. Cenuşa se colectează pe la baza gazeificatorului şi se evacuează, de asemenea, cu recuperarea căldurii.

Gazele ce se evacuează din ciclon pot fi utilizate direct ca gaze combustibile fierbinţi, în condiţii în care punctele de consum sînt amplasate în apropierea imediată a instalaţiei de gazeificare, sau răcite şi desulfurate, pentru a putea fi utilizate, de asemenea, ca gaze combustibile, dacă acestea trebuie transportate prin reţele la distanţe mai mari. Un gazeificator cu un diametru de 3 m poate prelucra pe zi, circa 30 t antracit, sau pînă la 84 t cărbune bituminos. Dacă în loc de aer se foloseşte oxigen, capacitatea de gazeificare creşte.

Procedeul se pretează la instalaţii de gazeificare mici, necesare în apropierea punctelor de consum de gaze combustibile şi este aplicat industrial, prin construirea şi funcţionarea a peste 150 de gazeificatoare.

s. Procedeul Westinghouse

Acest procedeu permite obţinerea de gaze ce pot fi folosite drept combustibili sau la fabricarea gazului de sinteză din orice fel de cărbune, de la lignit la cărbuni bituminoşi, care se aglomerează uşor sau care au un conţinut ridicat de materii volatile. De asemenea, procedeul permite gazeificarea prafului de cărbune.

Pentru gazeificare, cărbunele este măcinat (mărimea maximă sub 6 mm) şi uscat, la nevoie, pentru a nu se aglomera în momentul introducerii sub presiune în gazeificator.

Procedeul utilizează un gazeificator în pat fluidizat cu o singură treaptă, în care gazeificarea decurge sub presiune, la temperaturi între 870 şi 1038°C.

Cărbunele măcinat este transportat pneumatic în gazeificator unde este parţial ars (pentru a asigura necesarul de căldură al procesului) şi parţial transformat în gaz de sinteză cu ajutorul vaporilor de apă şi al oxigenului.

Gazele rezultate sînt trecute prin cicloane căptuşite cu material refractar pentru separarea particulelor antrenate, ce sînt reintroduse în gazeificator. Apoi, gazele sînt răcite cu recuperarea căldurii sub formă de abur de înaltă presiune, înainte de a fi supuse unei răciri finale. După răcire, gazele sînt spălate cu apă într-un scruber, pentru a reţine ultimele urme de particule solide şi apoi supuse purificării de hidrogen sulfurat şi bioxid de carbon printr-unul din procedeele cunoscute.

Construcţia gazeificatorului este astfel concepută încît particulele de cenuşă se autoaglomerează şi se colectează pe la baza acestuia, de unde sînt evacuate în mod continuu.

Procedeul descris a fost experimentat în S.U.A., într-o instalaţie-pilot care a funcţionat peste 8 000 de ore în perioada 1975—1982 pentru determinarea tuturor parametrilor necesari unei instalaţii industriale. În prezent, se construieşte o instalaţie industrială menită să gazeifice 1000 t/zi cărbune.

După afirmaţiile autorilor, procedeul este foarte eficient, întrucît, în funcţie de compoziţia cărbunilor utilizaţi, randamentul de gazeificare a carbonului din cărbuni este de 95—98%, iar necesarul de abur şi de oxigen este mai redus decît la alte procedee de gazeificare.

(Continuare în nr. 2/1985)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29. sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitiive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

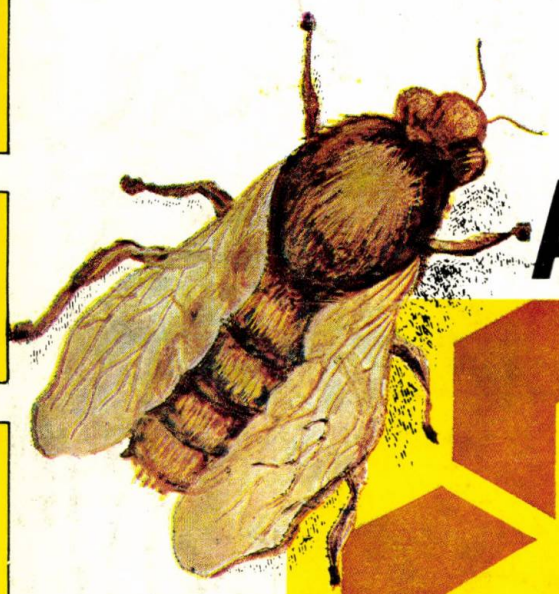
Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b

1985 III 1 01



APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

E 1446

R 1985 MAJ 03

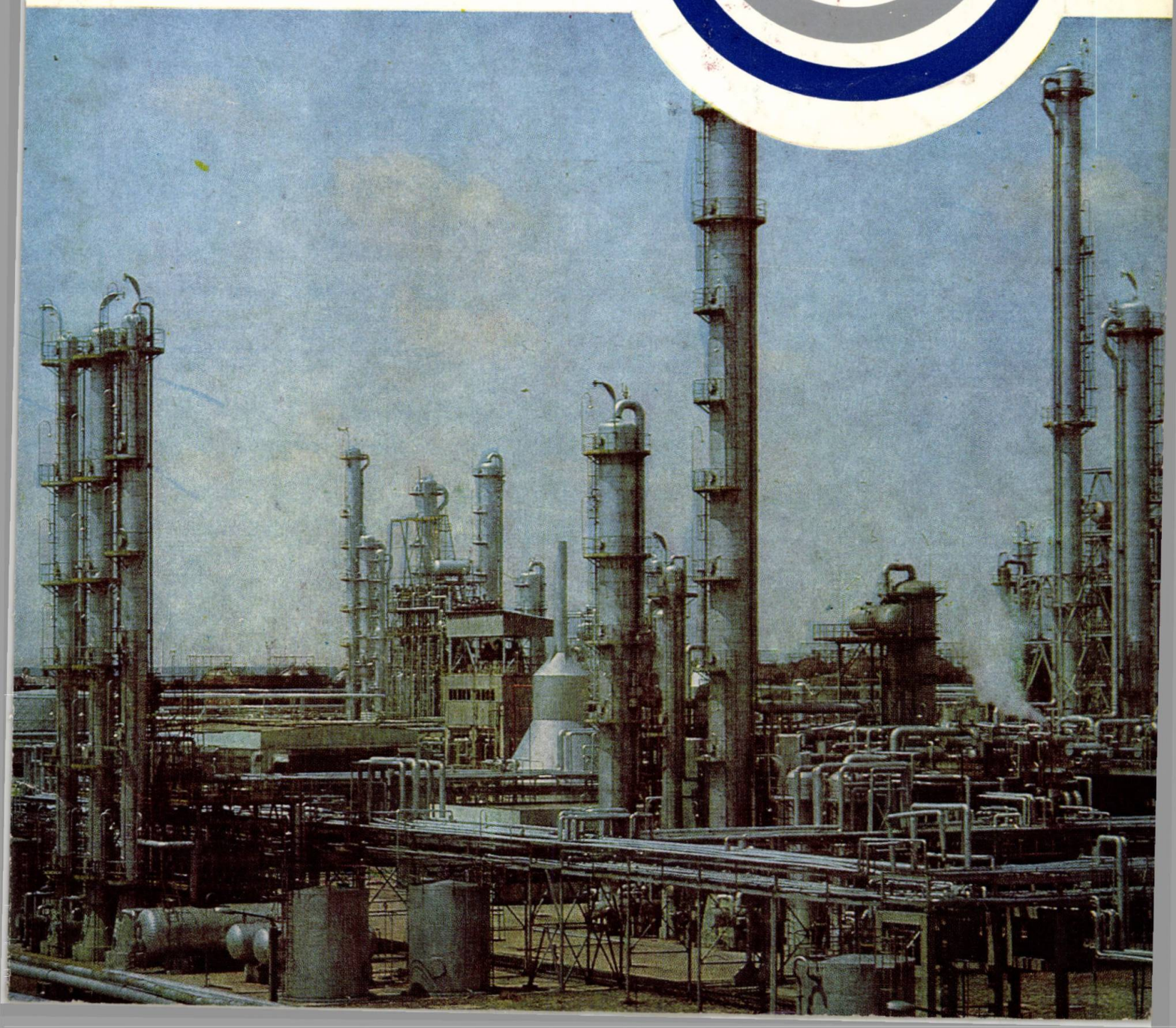
revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Vegyészet
REFERÁLVA

Februarie 1985
vol. 36 pag. 89—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (2) 89—192 (1985)

2

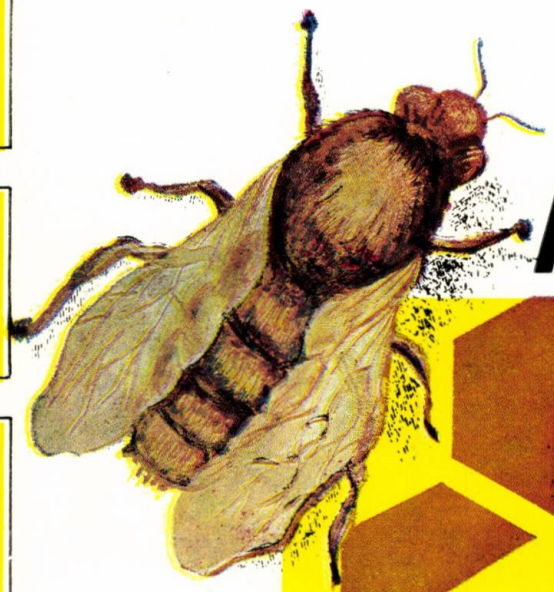


Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b



APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

MAGYAR MŰSZAKI INFORMÁCIÓS SZOLGÁLAT 1883

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

februarie 1985
vol. 36, pag. 89—192
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (2) 89—192 (1985)

2

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte)
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÎRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

C. A. COCIAŞU şi M. COROBEA
Procedee pentru obţinerea etenei din biomasă. Aspecte economice 93

L. POPA, I. BOLOCAN şi F. CUIBAN
Influenţa alcanilor izomeri C_4 asupra pirolizei etanului şi propanului 101

S. CREŢU, M. COTAR, M. BALCAN şi M. IONESCU
Proprietăţi ale sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de cianamine 107

I. RĂDOI, N. VASZILCSIN şi O. SERENGĂU
Obţinerea hidrochinonei din benzen pe cale electrochimică 112

V. COCHECI, C. CRAIU şi N. PRISTAVU
Aspecte ecofiziologice ale procesului de degradare anaerobă a substanţelor organice 117

R. VÎLCU, V. DOGARU, E. DARAGIU şi R. CĂPROIU
Sterilizarea radiochimică a unor produse farmaceutice. II. Adjuvanţi utilizaţi în tehnologia de fabricaţie 120

D. CARTIANU
Îmbunătăţirea randamentului energetic al proceselor chimice în condiţii de funcţionare oscilatorie 126

V. VOICULESCU
Ecuaţia curbelor de izoconversie (K_x = constant) pentru reacţiile în fază gazoasă sau cu participarea fazei gazoase 136

I. LUPU şi E. PETROVICI
Hexaclorostibiaţi metalici avînd ca ligand α,α'-dipiridil şi *o*-fenantrolină 141

M. DINU
Electroliza clorurii de titan în săruri topite 145

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU şi A. TALABĂ
Contribuţii la studiul procesului de obţinere a nitrofosfaţilor. I. Proprietăţile termice ale soluţiilor sintetice 150

L. MARTONY, M. MRACEC, A. BALINT, A. MAURER şi T. SIMONESCU
Metodă spectrofotometrică de analiză a amestecurilor de K_2PtCl_4 şi K_2PtCl_6 154

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR şi C. LUCA
Studiul reducerii ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur 157

M. RĂILEANU
Efecte de solvent. V. Variaţia valorilor R_f în sisteme de solvenţi binare 164

L. VLĂDESCU, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, R. LERCH, A. HARLES şi S. TONEANU
Solubilizarea impurităţilor cationice din geluri de silice obţinute industrial 168

Cronică 100 ● Documentare 180 ● Noutăţi pe meridiane 171 ● ● Recenzii 106, 111, 135, 140, 144, 156, 163

COPERTA: Combinatul Petrochimic-Brazi. Vedere parţială.

INHALT

C. A. COCIAŞU, M. COROBEA

Verfahren zur Gewinnung des Äthens aus der Biomasse. Wirtschaftliche Betrachtungen 93

L. POPA, I. BOLOCAN, F. CUIBAN

Einfluss der isomeren Alkane C_2 auf die Pyrolyse des Äthans und des Propans 101

S. CREŢU, M. COTAR, M. BALCAN, M. IONESCU

Eigenschaften der quaternären Ammoniumsalze auf Basis von Cyanaminen 107

I. RĂDOI, N. VASZILCSIN, O. SERENGĂU

Elektrochemische Herstellung des Hydrochinons aus Benzol 112

V. COCHECI, C. CRAIU, N. PRISTAVU

Ecophysiologische Betrachtungen des anaeroben Abbauprozesses der organischen Stoffe 117

R. VÎLCU, V. DOGARU, E. DARAGIU, R. CĂPROIU

Radiochemische Sterilisierung einiger Pharmazeutika. II. Beim Herstellungsverfahren verwendete Hilfsmittel 120

D. CARTIANU

Verbesserung der energetischen Leistung der chemischen Prozesse in oszilierenden Betriebsbedingungen 126

V. VOICULESCU

Gleichung der Isokonversionskurven (K_x = konstant) für die Reaktionen in gasförmiger Phase oder mit Teilnahme der gasförmigen Phase 136

I. LUPU, E. PETROVICI

Metallische Hexachlorstibiate mit α,α′-Dipyridyl und *o*-Phenatrolin als Ligande 141

M. DINU

Elektrolyse des Titanchlorids in geschmolzten Salzen 145

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU, A. TALABĂ

Beiträge zur Untersuchung des Herstellungsverfahrens der Nitrophosphate. I. Thermische Eigenschaften der synthetischen Lösungen 150

L. MARTONY, M. MRACEC, A. BALINT, A. MAURER, T. SIMIONESCU

Spektrophotometrische Methode zur Analyse der K_2PtCl_4- und K_2PtCl_6-Mischungen 154

I. TĂNASE, I. VARTINES, N. D. TOTIR, C. LUCA

Untersuchung der Reduktion des Mn^{2+}-Ions auf Quecksilber-Tropfelektroden 157

M. RĂILEANU

Lösungsmittelwirkungen. V. Veränderung der R_f-Werte aus den binären Lösungsmittelsystemen 164

L. VLĂDESCU, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, R. LERCH, A. HARLES, S. TONEANU

Löslichkeit der kationen Verunreinigungen aus grosstechnisch hergestellten Silikagel 168

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Petrochemische Kombinat—Brazi. Teilansicht.

SOMMAIRE

C. A. COCIAŞU, M. COROBEA

Procédés pour l'obtention de l'éthylène de la biomasse. Aspects économiques 93

L. POPA, I. BOLOCAN, F. CUIBAN

Influence des alcanes isomères C_4 sur la pyrolyse de l'éthane et du propane 101

S. CREŢU, M. COTAR, M. BALCAN, M. IONESCU

Propriétés des sels quaternaires d'ammonium à base de cyanamines 107

I. RĂDOI, N. VASZILCSIN, O. SERENGĂU

Obtention de la hydroquinone du benzène à voie électrochimique 112

V. COCHECI, C. CRAIU. N, PRISTAVU

Aspects écophysiologiques du processus de dégradation anaérobe des substances organiques 117

R. VÎLCU V. DOGARU, E. DARAGIU, R. CĂPROIU

Stérilisation radiochimique de quelques produits farmaceutiques. II. Adjuvants utilisés dans la technologie de fabrication 120

D. CARTIANU

Amélioration du randement énergétique des processus chimiques en conditions de functionnement oscilatoire 126

V. VOICULESCU

Equation des courbes d'isoconversion (K_x = constant) pour les réactions en phase gaseuse ou avec la participation de la phase gaseuse 136

I. LUPU, E. PETROVICI

Hexachloroantimoniates métalliques ayant comme liant α,α′-dipyridyle et *o*-phénanthroline 141

M. DINU

Electrolyse du chlorure de titane en sels fondus 145

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU, A. TALABĂ

Contributions à l'étude du processus d'obtention des nitrophosphates. I. Propriétés thermiques des solutions synthétiques 150

L. MARTONY, M. MRACEC, A. BALINT, A. MAURER, T. SIMONESCU

Méthode spectrophotométrique d'analyse des mélanges de K_2PtCl_4 et K_2PtCl_6 154

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA

Etude de la réduction de l'ion Mn^{2+} sur l'électrode compte-gouttes de mercure 157

M. RĂILEANU

Effets de solvent. V. Variation des valeurs R_f en systèmes binaires de solvents 164

L. VLĂDESCU, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, R. LERCH, A. HARLES, S. TONEANU

Solubilité des impuretés cationiques des gels de silices obtenus à voie industrielle 158

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Couverture: Combinat Petrochimique—Brazi. Vue partielle.

CONTENTS

C. A. COCIAȘU, M. COROBEA

Processes of Obtaining Ethene from Biomass. Economic Aspects 93

L. POPA, I. BOLOCAN, F. CUIBAN

Influence of Alkanes C_4 Isomers on the Pyrolysis of Ethane and Propane 101

S. CREȚU, M. COTAR, M. BALCAN, M. IONESCU

Properties of Cyanamide Based Ammonia Quaternary Salts 107

I. RĂDOI, N. VASZILCSIN, O. SERENGĂU

Preparation of Hydroquinone from Benzene by Electrochemical Route 112

V. COCHECI, C. CRAIU, N. PRISTAVU

Ecophysiological Aspects of the Non-aerobic Degradation of Organic Matter 117

R. VÎLCU V. DOGARU, E. DARAGIU, R. CĂPROIU

Radiochemical Sterilization of Some Pharmaceutical Porducts. II. Adjuvants Used in the Manufacturing Technology 120

D. CARTIANU

Improvement of Energetic Yield of Chemical Processes under Conditions of Oscillatory Functioning 126

V. VOICULESCU

Equation of Isoconversion Curves (K_x = constant) for Reactions in Gaseous Phase or with the Participation of Gaseous Phase 136

I. LUPU, E. PETROVICI

Metallic Hexachlorostibiates with α,α′-dipiridil and *o*-phenantroline as Ligands 141

M. DINU

Electrolysis of Titanium Chloride in Melted Salts 145

M. TALABĂ, N. AELENEI, C. HAGIU, A. TALABĂ

Study of the Nitrophosphates Preparation Process. I. Thermal Properties of the Synthetic Solutions 150

L. MARTONY, M. MRACEC, A. BALINT, A. MAURER, T. SIMIONESCU

Spectrophotometric Method for Analysing Mixtures of K_2PtCl_4 and K_2PtCl_6 154

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA

Study of the Reduction of Mn^{2+} Ion on the Mercury Dropping Electrode 157

M. RĂILEANU

Solvent Effects. V. Variation of the R_f Values in Binary Solvent Systems 164

L. VLĂDESCU, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU, R. LERCH, A. HARLES, S. TONEANU

Solubility of Cationic Impurities from Industrial Silica Gels 168

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Cover: Petrochemical Plant-Brazi. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

К. А. КОЧИАШУ, М. КОРОБЕА

Способы получения этена из биомассы. Экономические аспекты 93

Л. ПОПА, И. БОЛОКАН, Ф. КУЙБАН

Влияние изомерных алканов C_4 на пиролиз этана и пропана 101

С. КРЕЦУ, М. КОТАР, М. БАЛКАН, М. ИОНЕСКУ

Свойства четвертичных солей аммония на основе цианаминов 107

И. РЭДОЙ, Н. ВАСИЛЬЧИН, О. СЕРЕНГЭУ

Получение гидрохинона из бензола электрохимическим путем 112

В. КОКЕЧ, К. КРАЮ, Н. ПРИСТАВУ

Экофизиодогические аспекты процесса анаэробной деградации органических веществ 117

Р. ВЫЛКУ, В. ДОГАРУ, Е. ДАРАГИУ, Р. КАЦРОИУ

Радиохимическая стерилизация некоторых фармацевтических продуктов. II. Добавки, применяемые в технологии производства 120

Д. КАРТЬЯНУ

Улучшение энергетического выхода химических процессов в условиях колебательной работы 126

В. ВОЙКУЛЕСКУ

Уравнение кривых изоконверсии (K_x = конст.) для реакций в газовой фазе или с участием газовой фазы 136

И. ЛУПУ, Е. ПЕТРОВИЧ

Металлические гексахлоростибиаты, содержащие в качестве лиганда α,α′,-дипиридил и *o*-фенантролин 141

М. ДИНУ

Электролиз хлористого титана в расплавленных солях 145

М. ТАЛАБЭ, Н. АЕЛЕНЕЙ, К. ХАДЖИУ, А. ТАЛАБЭ

Вклад в изучение процесса получения нитрофосфатов. I. Термические свойства синтетических растворов 150

Л. МАРТОНИ, М. МРАЧЕК, А. БАЛИНТ, А. МАУРЕР, Т. СИМОНЕСКУ

Спектрофотометрический метод анализа смесей K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6 154

И. ТЭНАСЕ, И. ВАРТИРЕС, Н. Д. ТОТИР, К. ЛУКА

Изучение восстановления иона M^{2+} на ртутном капельном электроде. 157

М. РЭИЛЯНУ

Эффекты растворителя. V. Вариация величин R_f в двухкомпонентных системах растворителей 164

Л. ВЛЭДЕСКУ, В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ, Р. ЛЕРХ, А. ХАРЛЯ,С.ТОНЯНУ

Растворимость катионных примесей из полученных в промышленном масштабе кремнеземных гелей 168

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România

Обложка: Нефтехимический Комбинат—Бразь, Частичный вид

Recuperarea și valorificarea subproduselor în atenția permanentă a creației tehnico-științifice românești

Caracteristica esențială a perioadei actuale de dezvoltare a industriei chimice din țara noastră o constituie fabricarea cu prioritate a produselor cu înaltă eficiență economică, cu consumuri energetice reduse, precum și recuperarea și valorificarea subproduselor.

Preocuparea pentru recuperarea și valorificarea subproduselor s-a aflat în atenția specialiștilor încă de la începuturile petrochimiei românești. Un exemplu edificator îl constituie acizii naftenici obținuți la Întreprinderea de Detergenți „Dero"—Ploiești.

Acizii naftenici sînt acizi organici saturați monocarboxilici cu structură ciclică. Cantitativ, ei formează partea principală a acizilor din țiței și au fost singurii care au dobîndit o importanță economică. Prezența acizilor naftenici în țițeiuri este relativ limitată și depinde, în mare măsură, de natura țițeiului. În general, sînt considerate bogate în acizi naftenici țițeiurile din California, Venezuela, Columbia și România.

Industrial, acizii naftenici se obțin din leșiile naftenice rezultate la rafinarea alcalină a țițeiului sau a fracțiunilor sale de distilare din intervalul 200—370°C. Leșiile naftenice obținute din țițeiuri se tratează cu acid sulfuric. Acizii naftenici bruți separați se spală cu apă caldă, pentru îndepărtarea excesului de acid, apoi se distilă sub vid, pentru îndepărtarea nesaponificabilelor. La leșiile naftenice obținute din distilate, eliminarea nesaponificabilelor se face prin extracție cu benzină. Leșiile eliberate de nesaponificabile se tratează cu acid sulfuric, iar acizii bruți obținuți, după spălare cu apă caldă, se usucă prin suflare cu aer. Pentru o purificare mai avansată, acizii bruți se distilă apoi sub vid. Dezuleierea completă a leșiilor prin spălare cu benzină și decantare nu se poate realiza nici chiar dacă operațiile se efectuează la 150°C.

Un procedeu original de obținere a acizilor naftenici dezuleiați, dezodorizați și deschiși la culoare este aplicat la Întreprinderea de Detergenți „Dero" și se bazează pe vaporizarea la echilibru a leșiilor naftenice, procedeu ce face obiectul brevetului nr. 53329 1958, autor prof. dr. doc. Viorel Robu.

Leșiile naftenice, conținînd naftenat de sodiu, nesaponificabil și apă, sînt colectate din rafinăriile de petrol și sortate după natura fracțiunilor petroliere care au fost supuse neutralizării. Ele sînt introduse într-un cuptor tubular și încălzite pînă la temperatura de echilibru a amestecului din care sînt formate.

Săpunul naftenic este colectat într-un vas cu agitare și apoi supus scindării cu H_2SO_4 96%.

Acizii bruți separați, după spălare cu apă caldă și uscare cu abur, se purifică prin distilare în vid. Fracțiunile de acizi naftenici separate din coloană reprezintă acizi naftenici de diferite calități, conform STAS 6111 din 1982.

Specialiștii întreprinderii s-au preocupat în permanență de perfecționarea procedeului.

De-a lungul anilor, instalației de obținere a acizilor naftenici i s-au adus unele îmbunătățiri:

— completarea cu o instalație pentru uscarea acizilor naftenici;
— aplicarea metodei de decocsare a tuburilor superioare din zona de convecție a cuptorului de vaporizare;
— micșorarea timpului de scindare—uscare la instalația de acizi naftenici;
— separarea apei din fracțiunea I de acizi naftenici;
— mărirea duratei de viață a tuburilor cuptorului de vaporizare.

În prezent, avînd în vedere importanța reducerii în continuare a consumurilor energetice, în programul de modernizări și îmbunătățiri constructiv-funcționale pe perioada 1986—1990 s-au prevăzut reproiectarea și construirea unui singur cuptor de vaporizare-distilare în locul celor două existente.

Acizii naftenici au o gamă largă de utilizări: la fabricarea sicativilor metalici pentru lacuri și vopsele: acizi naftenici ca atare, pentru fabricarea naftenaților metalici, iar în amestec cu acidul 2-etilhexanoic, pentru fabricarea octoaților metalici. Tot din acizii naftenici se obțin catalizatori, produse de protecție antivegetativă, aditivi de extremă presiune pentru uleiurile minerale, aditivi pentru procesele de creștere a factorului de recuperare a țițeiului din strat, stabilizatori și acceleratori pentru materiale plastice, emulgatori pentru cauciucul sintetic etc.

Produsul obținut la blazul coloanei de distilare, cu aciditate de maximum 80—90 mg KOH/g, se livrează drept component combustibil pentru combustibilul de calorifer, dar poate fi utilizat cu bune rezultate în mixturile asfaltice, sub formă de naftenat de cupru pentru protecția suprafețelor asfaltice la acțiunea vegetației. Recent se livrează la export în R.F.G. ca ulei neutral de blaz și acizi naftenici FF 90, pe devize convertibile.

Sulfatul de sodiu de la baza vasului de scindare trebuie obținut la o concentrație de pînă la 30%, pentru a putea fi ușor vehiculat. El se folosește ca adaos în procesul de fabricare a detergenților granulați.

Acizii naftenici, obținuți la Întreprinderea de Detergenți „Dero", datorită lipsei compușilor cu sulf și purității înalte, se situează din punct de vedere calitativ la nivel superior produselor obținute pe plan mondial, fapt ce determină solicitareaac estora la export de către țări cu veche tradiție industrială, ca: R.F.G., Suedia, Italia, Spania, Japonia și, mai recent, China, India, Australia etc. Din 1958, an în care a intrat în funcțiune instalația de obținere a acizilor naftenici bruți prin vaporizarea la echilibru a leșiilor naftenice, și pînă în prezent, s-au exportat peste 50 000 t acizi naftenici, la un curs mediu de revenire de 5,6 lei/dolar.

La împlinirea a 6 ani de la trecerea în neființă, aducem un omagiu profesorului dr. doc. ing. Viorel Robu, inițiatorul și autorul acestui procedeu, care a permis valorificarea pentru prima dată a produselor reziduale care eraula vremea aceea leșiile naftenice.

P. IONESCU

CORNELIU-ANTON COCIAŞU
MIHAI COROBEA

Procedee pentru obţinerea etenei din biomasă. Aspecte economice

C.Z.:547.313.2

Se descriu ultimele perfecţionări tehnologice referitoare la obţinerea etanolului din biomasă şi de deshidratare a acestuia la etenă. Se fac aprecieri tehnico-economice privind aplicarea tehnologiilor de valorificare a biomasei prin chimizare la etenă via etanol, mai ales în ţările care dispun de o astfel de resursă dar sînt dependente de importurile de petrol.

The paper presents the latest technological improvements regarding the manufacturing of ehtanol from biomass and its dehydration to ethene. The technico-economical importance of the application of technologies for biomass processing by chimization to ethene via ethanol is evidenced, mainly for countries where biomass is available and they still depend on oil imports.

Описываются последние технологические усовершенствования способа получения этанола из биомассы и дегидратации его на этен. Приводится технико-экономическая оценка применения технологий утилизации биомассы химизацией на этен через этанол, особенно в случае стран, располагающих таким ресурсом но зависящих от импорта нефти.

Criza mondială de energie şi materii prime tradiţionale, mai ales de hidrocarburi, atît de necesare dezvoltării ascendente a oricărei economii, nu constituie doar o situaţie conjuncturală de moment, ci o stare perpetuă, ce se va accentua în viitor, avînd ca rezultat creşterea preţurilor hidrocarburilor şi ale derivatelor acestora. Se impune elaborarea unei noi strategii prin reorientarea radicală a industriei chimice în ceea ce priveşte utilizarea unei game complexe de resurse de energii primare şi de materii prime [1]. Din acest motiv se caută să se descopere noi surse şi resurse de energie primară cu grad sporit de asigurare şi cu costuri minime de exploatare. Biomasa, produs al materiei vii, care are proprietatea de a se reînnoi continuu, constituie o materie primă pentru chimizare [2]. Biomasa, prin hidroliză chimică sau enzimatică, fermentaţie anaerobă sau piroliză, duce la obţinerea de biocombustibili (biogaz), alcooli (metanol, etanol) [3] sau de materii prime pentru sinteză chimică. Trebuie amintit că Brazilia obţinea produse chimice pe bază de etanol încă din anul 1920, iar firma Union Carbide comercializează peste 70 de produse rezultate prin prelucrarea acestuia [4].

După conceptul „Soft Technology" (tehnologie blîndă), în contradicţie cu „Hard Technology" (tehnologie dură), într-un viitor nu prea îndepărtat se vor utiliza pe scară largă materii prime de origine animală şi, mai ales, vegetală, ce se pot reînnoi în circuitul naturii fără riscuri pentru existenţa şi sănătatea omului şi care se prelucrează cu consumuri minime de energie [5].

Plantele au capacitatea de a transforma energia solară, prin fotosinteză, în materie organică cu un conţinut mare de carbon (bioconversie) cu un înalt potenţial energetic. Fenomenul constă în descompunerea apei sub acţiunea luminii solare cu ajutorul clorofilei în oxigen, care se elimină şi hidrogen. Ultimul reduce dioxidul de carbon din atmosferă cu formare de glucide (hidraţi de carbon, zaharide) şi cu punerea în libertate a oxigenului. Importanţa fotosintezei constă în faptul că unii compuşi săraci în energie, ca dioxidul de carbon şi apa, se transformă în produşi cu conţinut bogat în energie (glucide şi hidrogen).

Deşi, cifrele diferă de la autor la autor, s-a estimat că masa de carbon fixată de plantele terestre se cifrează la 200 mrd. t/an, iar la rîndul lor plantele acvatice fixează, cel puţin, de cinci ori mai mult carbon. S-a calculat că circa 100 mrd. t/an carbon atmosferic se transformă prin fotosinteză în materie organică [6]. După alte date, prin activitatea fotosintetică de pe Terra se asimilează 500 mrd. t/an dioxid de carbon şi 205 mrd. t/an apă şi se formează 341 mrd. t/an celuloză, glucoză etc. Această cantitate uriaşă de biomasă înmagazinează o cantitate de energie care depăşeşte, în prezent, de aproximativ 10 ori consumul mondial anual şi de circa 200 de ori consumul de alimente [7]. Alte date au fost publicate de Simionescu şi colaboratorii [8].

Cea mai mare parte din biomasa actuală, produsă pe Terra, se utilizează pentru furajarea animalelor

Chim. CORNELIU ANTON COCIAŞU, Ministerul Industriei Chimice. Ing. MIHAI COROBEA, Institutul de Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Industria Chimică — Bucureşti.

şi hrana oamenilor, o parte se iroseşte şi numai o mică parte se chimizează.

Multe instituţii de cercetare recomandă ecodezvoltarea, adică orientarea şi definitivarea strategiilor de dezvoltare microregionale şi regionale din zonele cu păduri sau predominant rurale, situate în regiunile tropicale. În acest sens, se fac studii etnobotanice şi botanice privind potenţialul pădurilor locale şi al plantelor de cîmp şi de apă [9]. Se preconizează că agricultura organică nu va utiliza nici un produs chimic de sinteză, ceea ce demonstrează rentabilitatea sa. Imensa cantitate de biomasă şi tehnicile microbiologice de transformare prin conversie a acesteia, de care se dispune în prezent, duc la concluzia că, într-un viitor nu prea îndepărtat, se întrevede să se dezvolte o industrie chimică bazată pe glucide, în loc de hidrocarburi.

Pînă în deceniul al şaselea al secolului nostru, etena s-a fabricat prin deshidratarea etanolului, care de fapt nu este un procedeu neconvenţional. În perioada 1950—1960 s-au construit mai multe instalaţii bazate pe acest procedeu în Asia (India, Pakistan) şi America de Sud (Brazilia, Peru, etc.) [10]. Unele dintre ele s-au dezafectat ca urmare a apariţiei instalaţiilor de piroliză a hidrocarburilor şi produselor petroliere cu vapori de apă la olefine [11], cît şi a preţului scăzut al petrolului pînă în toamna anului 1973. Se estimează că circa 75% din producţia mondială de etanol se obţine prin fermentaţie şi restul prin sinteză. În S.U.A. peste 80% din cantitatea de etanol se obţine prin sinteză, prin hidratarea etenei [12, 13].

Specialiştii din unele ţări în curs de dezvoltare, care nu au resurse de hidrocarburi, au ajuns la concluzia că, datorită aprovizionării încerte cu petrol, obţinerea etenei din etanol este mai avantajoasă, mai ales dacă se dispune de biomasă.

Pentru obţinerea etenei prin deshidratarea etanolului de fermentaţie se trece prin două etape. O primă etapă este obţinerea rentabilă a etanolului din biomasă şi a doua etapă constă în transformarea acestuia în etenă în condiţii competitive.

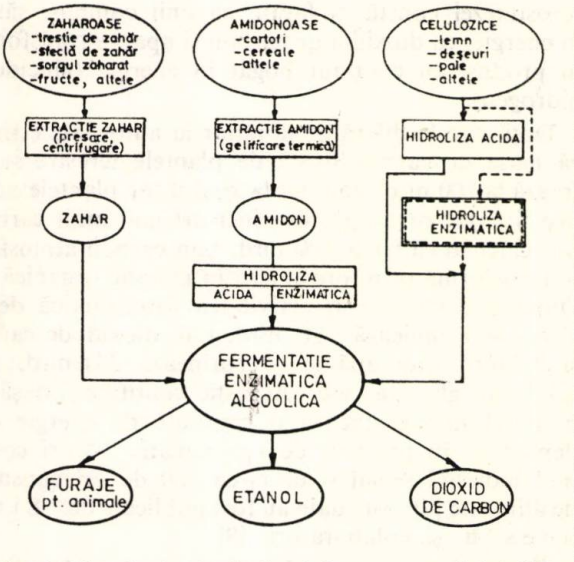


Fig. 1. Fluxul tehnologic de obţinere a etanolului din biomasă.

Obţinerea etanolului din biomasă

Etanolul se obţine din zaharuri fermentescibile sub acţiunea unor microorganisme ca drojdiile şi fungii (mucegaiuri). Astfel, glucoza se transformă în etanol şi dioxid de carbon după ecuaţia:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

180 g 92 g 88 g

161,24,kJ 136 kJ 24,8 kJ

Materiile prime de origine vegetală care se folosesc în procesele fermentative pentru obţinerea etanolului se împart în trei grupe principale; materii prime cu conţinut bogat în zahăr (trestia de zahăr, sfecla de zahăr, sfecla furajeră, sorgul zaharat etc.), materii prime cu conţinut bogat în amidon (maniocul, cartoful, porumbul, alte cereale, etc.) şi materii prime cu conţinut bogat în componenţii celulozici şi lignocelulozici (lemnul, paiele, leşiile bisulfitice [14], unele deşeuri vegetale şi menajere, etc.).

Prepararea soluţiilor fermentescibile pentru obţinerea etanolului precum şi realizarea completă şi complexă a întregului flux tehnologic depind, în principal, de materia primă utilizată şi de modul de valorificare a coproduselor.

În figura 1 se prezintă fluxul tehnologic de obţinere a etanolului, în funcţie de materia primă vegetală de la care se pleacă.

Convenţional, etanolul se obţine prin distilarea lichidelor, în care s-a format pe cale naturală, prin fermentaţie.

Obţinerea etanolului din biomasă necesită o treaptă de hidroliză (zaharificare) la zaharuri fermentescibile, urmată de fermentarea propriu-zisă. În procedeele clasice, hidroliza se realizează cu lapte de slad, obţinut prin germinarea orzului. Tehnologiile moderne folosesc, în acest scop, preparate enzimatice bacteriene, ca, de exemplu; alfa-amilaza, care dextrinează amidonul şi amiloglucoxidaza fungică, pentru hidroliza dextrinelor.

În natură abundă hidraţii de carbon, ca: celuloza şi hemiceluloza, care nu sînt fermentescibile. Pentru transformarea acestor hidraţi de carbon într-un zahăr fermentescibil la etanol, s-au elaborat mai multe procedee. Astfel, pentru hidroliza lemnului se aplică diverse tehnici, ca tratarea cu acizi concentraţi (acid sulfuric, acid clorhidric etc.), la rece sau la cald sub presiune, sau hidrolizarea zaharozei obţinută din lemn cu cantităţi mici de acizi diluaţi, după care lichidele obţinute se supun fermentaţiei alcoolice. Teoretic, dintr-o tonă de lemn se pot obţine 600—700 kg zaharoză, dar acest randament este, practic, mai mic, ceea ce echivalează cu 180—190 L etanol. După Bergius, dintr-o tonă de lemn, prin hidroliză cu acid clorhidric, se obţine 600 kg zaharoză furajeră [15]. Hidroliza celulozei şi a lemnului a fost continuu perfecţionată în vederea măririi randamentelor şi a rentabilizării. Totodată, s-au elaborat tehnologii noi la nivel pilot şi industrial [8, 12, 16—21]. Alte perfecţionări urmăresc realizarea unor instalaţii simple, flexibile, uşor de operat, cu investiţii mai mici decît la obţinerea etanolului prin sinteză din produse petroliere [12, 22—37]. Astfel, procedeul Lummus-Backam Wolf Process pare a avea cele mai mici consumuri

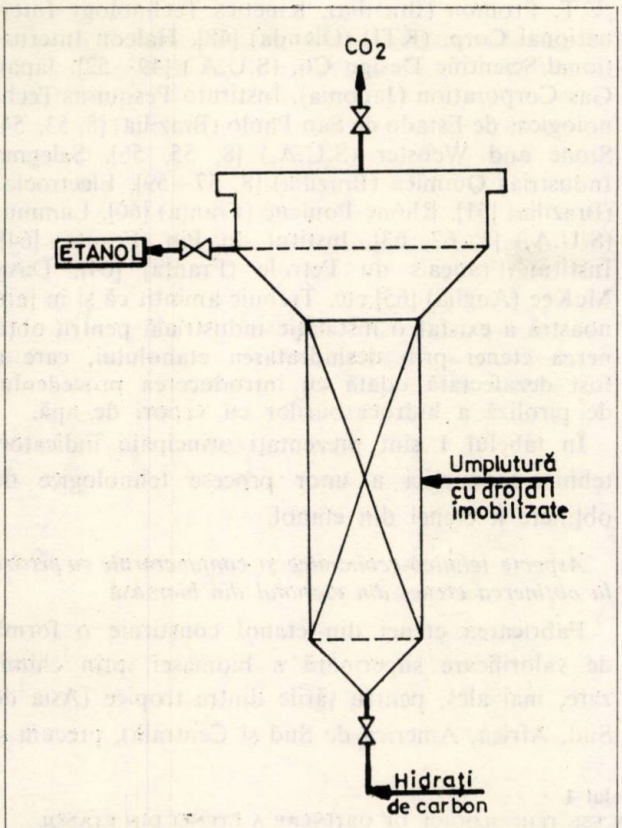


Fig. 2. Schema unui bioreactor în sistem continuu pentru obținerea etanolului.

energetice și costuri de capital, datorită temperaturii tolerate de tulpina de drojdie utilizată, cît și fazelor îmbunătățite la lichefiere (zaharificare). Datorită unei drojdii, care este activă în concentrații mici și suportă temperaturi mai mari de peste 40°C, se obține un randament de etanol cu 4—8% mai mare.

În procedeul Stone and Webster, reducerea consumurilor energetice se realizează prin integrarea operațiilor de distilare, uscare și evaporare.

Alte raționalizări în reducerea consumului de energie la obținerea etanolului se referă la tehnicile de absorbție, de utilizare a membranelor separatoare și de extracție cu lichide supercritice [12].

De asemenea, alte progrese în această direcție se referă la utilizarea de noi microorganisme. Astfel, firma finlandeză Oy Alks utilizează, pentru obținerea etanolului din amidon și din grîu, o sușe de *Baccillus subtilis și Aspergillus niger* [12], în locul drojdiilor *Saccharomices*. În Australia, s-a elaborat un proces de obținere a etanolului din glucoză, care asigură o fermentare continuă mai rapidă și mai curată, ceea ce duce la reducerea cheltuielilor de investiție [12]. Conversia este de 95% la o alimentare cu o concentrație de 135 g/l, timp de 3 ore, ceea ce reprezintă o productivitate de 20 g etanol l/h.

Este posibil să se obțină noi microorganisme pentru obținerea etanolului prin recombinarea ADN.

Alte tehnologii urmăresc transformarea celulozei în glucoză, prin bombardarea substratului cu electroni, prin iradierea cu raze gama sau prin transformare directă a celulozei în etanol.

O nouă tehnică aplicată la obținerea etanolului în proces continuu este utilizarea de enzime imobilizate. În figura 2 se prezintă schema unui bioreactor cu o umplutură de celule de drojdii imobilizate. Firma japoneză Tanabe Seiykulo Co. a brevetat bioreactoare cu fermentație în sistem continuu pentru fermentarea zaharozei. Bioreactorul conține o umplutură de gel, pe care s-au imobilizat microorganismele de *Saccharomices* sau *Zymomones.*

În perspectivă, va predomina hidroliza enzimatică directă a polizaharidelor la etanol [38—41]. Astfel, prin transformarea enzimatică a celulozei cu un sistem complex alcătuit din β-1,4-endogluconază, celobiohidrolază și β-glucozidază se poate mări conversia de etanol pînă la 90%.

Într-un procedeu al firmei Alfa-Laval se utilizează separatoare de mare capacitate, care permit recircularea drojdiilor fără a le distruge. Alte procedee aparțin firmelor Alcon, National Distillers and Chemical Corporation și Inventa [12].

Procedee de obținere a etenei din etanol

O cale atractivă de valorificare superioară, prin chimizare, a etanolului o constituie transformarea lui, prin deshidratare, în etenă, proces studiat de Paul Sabatier cu șapte decenii în urmă. Înainte de anul 1945, cea mai mare cantitate de etenă fabricată pe plan mondial se baza pe acest procedeu. Inițial, pentru deshidratarea etanolului s-au utilizat acidul sulfuric, clorura de zinc, halogenuri de metale grele și de nemetale, alumina, etc. În cazul folosirii acidului sulfuric se formează sulfat acid de etil, care, la o temperatură înaltă, se descompune în etenă și acidul inițial, care continuă ciclul:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons C_2H_5 - SO_3OH + H_2O$$

$$C_2H_5 - SO_2OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_3SO_4$$

Alumina activă, ca agent de deshidratare, duce la formarea unei etene destul de pure (97—98%), care poate fi utilizată direct în sinteze organice.

În prezent s-au elaborat instalații de deshidratare a etanolului la etenă, flexibile și ușor de operat, cît și noi catalizatori, ca: silicații și aluminosilicații naturali și sintetici, zeoliți [42], acidul fosforic depus pe suport [43, 44] sau pe suport de cocs [45], oxidul de zinc cu alumină [46], alumine active etc.

După unele aprecieri, productivitatea unora dintre acești catalizatori ar fi de șase ori mai mare atunci cînd se utilizează reactoare mici. Selectivitatea poate ajunge la 97%, cu reducerea consumului de materii prime, deoarece nu se formează produse secundare. Un ciclu de funcționare a catalizatorului poate dura patru luni. Cheltuielile de investiții sînt mici [47].

Reacția de deshidratare a etanolului, în prezența catalizatorilor eterogeni, se desfășoară în două trepte. În prima treaptă se formează eterul etilic, iar în a doua treaptă acesta se deshidratează la etenă:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{} C_2H_5-O-C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{} 2C_2H_4$$

Reacția de deshidratare este endotermă și un important parametru în conducerea procesului este temperatura. O depășire a temperaturii de reacție duce la formarea de aldehide, în timp ce la o tempe-

ratură joasă procesul se opreşte la prima treaptă de deshidratare, respectiv la eterul etilic. Din aceste motive, reactoarele de deshidratare trebuie să asigure o distribuţie uniformă a căldurii, pentru evitarea de zone calde sau reci, cu efecte negative asupra randamentelor de etenă.

Regenerarea catalizatorului solid se face după metodele uzuale, prin insuflarea controlată a unui curent de aer şi de vapori de apă, care îndepărtează cocsul depus la suprafaţă.

În toate variantele, principalele faze tehnologice de deshidratare a etanolului la etenă sînt: evaporarea etanolului, deshidratarea la temperatura de 300—400°C cu ajutorul catalizatorului, răcirea amestecului de reacţie cu separarea etanolului nereacţionat şi a coproduselor, comprimarea etenei gazoase, uscarea etenei comprimate şi, eventual, o purificare avansată, cînd se utilizează pentru polimerizări. În general, se obţine un randament de 94—99% etenă, în funcţie de procedeu. Ca produse secundare se formează urme de aldehide, acizi, hidrocarburi superioare, dioxid de carbon şi apă, care se separă.

Pentru obţinerea etenei din etanol, mai ales în ultimii ani, s-au elaborat nenumărate procedee, dintre care unele au fost deja industrializate. Printre acestea se numără procedeele Haldor Topsoe (Danemarca) /C.T. Promon (Brazilia), Kinetics Technology International Corp. (KTI) (Olanda) [48], Halcon International/Scientific Design Co. (S.U.A.) [49—52], Japan Gas Corporation (Japonia), Instituto Pesquisas Technologicas de Estado de Sao Paulo (Brazilia) [8, 53, 54] Stone and Webster (S.U.A.) [8, 55, 56], Salegma Industrias Quimica (Brazilia) [8, 57—59], Electroclor (Brazilia) [61], Rhône-Poulenc (Franţa) [60], Lummus (S.U.A.) [8, 62, 63], Institut du Pin (Franţa) [64], Institut Français du Petrole (Franţa] [64], Davy McKee (Anglia) [65] etc. Trebuie amintit că şi în ţara noastră a existat o instalaţie industrială pentru obţinerea etenei prin deshidratarea etanolului, care a fost dezafectată odată cu introducerea procedeului de piroliză a hidrocarburilor cu vapori de apă.

În tabelul 1 sînt prezentaţi principalii indicatori tehnico-economici a unor procese tehnologice de obţinere a etenei din etanol.

Aspecte tehnico-economice şi conjuncturale cu privire la obţinerea etenei din etanolul din biomasă

Fabricarea etenei din etanol constituie o formă de valorificare superioară a biomasei, prin chimizare, mai ales, pentru ţările dintre tropice (Asia de Sud, Africa, America de Sud şi Centrală), precum şi

Tabelul 1

PRINCIPALII INDICATORI TEHNICO ECONOMICI A UNOR PROCESE TEHNOLOGICE DE OBŢINERE A ETENEI DIN ETANOL

Denumirea	Procedeul						
	Scientific Design		Japan Gas Corporation		Lummus		Davy Mc Kee
	varianta 1	varianta 2	etenă pentru utilizări chimice	etenă pentru polimerizăti	reactoare cu pat fix	reactoare cu pat fluidizat	
Capacitatea instalaţiei, t/an	10 000	10 000	60 000	60 000	100 000	100 000	60 000
Consumuri specifice							
— etanol, t/t	1,73 (100%)	1,73 (100%)	1,71	1,71	1,78	1,66	1,7
— abur, t/t	1,260 (16 at)	1,260 (16 at)	0,835	0,835	2,34	2,34	1,1
— apă de răcire, t/t	63 (29—43°C)	63 (29—43°C)	130	180	113	113	x
— apă tehnologică, m^3/t	0,34	0,34	x	x	x	x	x
— energie electrică, kWh/t	210	210	156	235	120	155	475
— combustibili, mil.kJ/t	0,103	0,103	0,152	0,086	0,208	0,208	x
— catalizatori şi chimicale t/t	5	5	x	x	2,60	4,30	x
Ore de funcţionare, h/an	x	x	8 000	8 000	8 000	8 000	x
Operatori pe schimb, nr.	2	2	2	2	x	x	1
Investiţia specifică, mil. $	3,30	7,15	x	x	12,750	6,1	x
Întreţinere, % din investiţii	4	4	x	x	x	x	x

x = Lipsă date

Tabelul 2

PRODUCŢIA DE BIOMASĂ, ETANOL ŞI ETENĂ REALIZATĂ LA HECTAR/AN

Produsul agricol	Recolta realizată, t/ha. an	Consum de biomasă* t/1000 l etanol	Etanol produs, 1000 l/ha. an	Etenă produsă (estimat) 1000 l/ha. an
Zona temperată:				
Sfeclă de zahăr	47,7	10,20	4,68	2,7
Sfeclă furajeră	102,6	16,95	6,05	3,49
Cartofi	28,4	8,74	3,25	1,87
Grîu	4,5	2,54	1,77	0,54
Zona tropicală:				
Trestie de zahăr	80,0	15,1	5,3	3,06
Cassava (manioc)	20,0	5,3	3,8	2,19
Cartof dulce (batat)	26,5	5,3	5,0	2,88
Sorg (meişor)	35,0	15,8	2,2	1,27

* 1 000 l ≈ 0,79 t

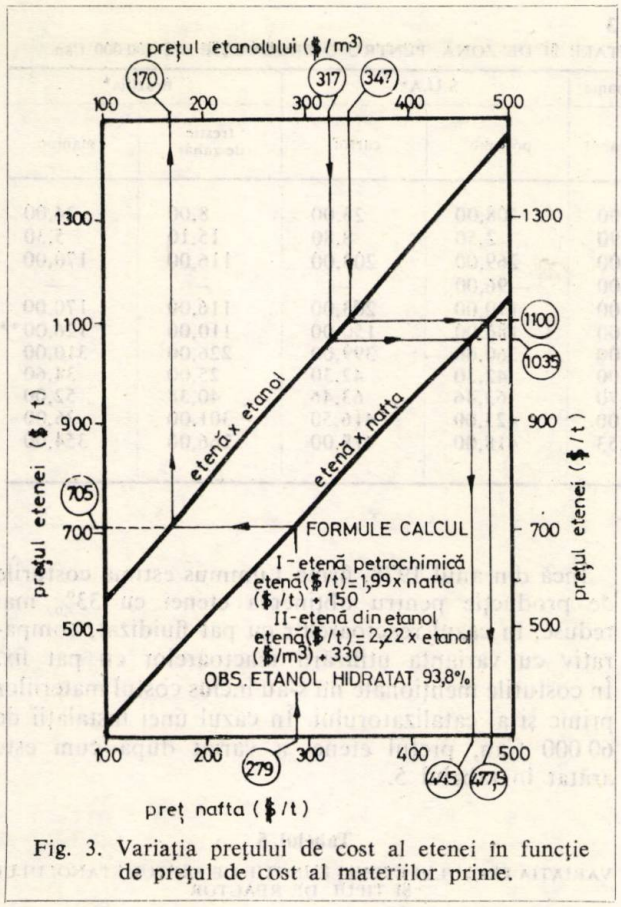


Fig. 3. Variația prețului de cost al etenei în funcție de prețul de cost al materiilor prime.

pentru alte zone geografice care dispun de cantități suficiente de apă și soare pentru obținerea unor plante bogate în zaharide, ca: sfecla de zahăr, cartoful, sorgul zaharat etc. [66]. Avantajele obținerii etenei din biomasă constau în următoarele: etanolul se obține dintr-o sursă reînnoibilă, fluxul tehnologic și utilajele sînt mult mai simple decît la piroliza hidrocarburilor, de unde și un consum energetic mai scăzut; nu se obțin, practic, produse secundare ca în cazul pirolizei hidrocarburilor, costurile unitare de investiție și de producție sînt mai reduse decît în cazul instalațiilor de piroliză.

În toate variantele tehnologice, prețul de cost al etenei este influențat de costul materiei prime de bază, etanolul, respectiv de potențialul tehnologic disponibil și de materiile prime utilizate pentru obținerea acestuia din diferite surse de biomasă. În tabelul 2 se prezintă producția de biomasă la hectar, respectiv de etanol și de etenă, a unor plante utilizate în mod curent în acest scop [67]. Pentru etenă, producțiile au fost apreciate.

Economicitatea procedeelor de obținere a etenei din biomasă este determinată de modul de valorificare a coproduselor, care rezultă la fermentația alcoolică și, care reprezintă peste 70% gr. din materia primă de bază. Prin utilizarea judicioasă și complexă a coproduselor se pot obține costuri de producție mai reduse pe tona de etanol și etenă, și se pot realiza unele cantități sporite de proteine animale prin folosirea borhotului de la fermentație pentru furajarea animalelor și păsărilor pentru producția de carne și de lapte.

În figura 3 se prezintă o diagramă pentru calculul prețului de cost în anul 1980 în Brazilia, prin cele două variante: petrochimică, din nafta, și din biomasă, din trestia de zahăr, via etanol după relațiile [68]:

Prețul de cost al etenei petrochimice = 2,21 + prețul naftei

Prețul de cost al etenei din biomasă = 1,70 + prețul etanolului + 243.

Datele care au stat la întocmirea diagramei, se pot îmbunătăți în perspectivă, prin modernizarea procedeului de obținere a etenei din etanol, de exemplu aplicarea procedeului în pat fluidizat, în care prețul etenei este mai mic, după cum se arată în figura 4 [12] și reducerea costurilor fixe prin realizarea unor capacități mari de etenă de 120 000 și 200 000 t/an, față de 20 000 și 60 000 t/an, cum s-au luat în calculul din diagramă.

La întocmirea diagramei din figura 3 s-a luat ca referință un preț de 400 $/t pentru etanolul obținut din trestia de zahăr în Brazilia. Alte date economice în legătură cu obținerea etanolului din biomasă și a etenei prin deshidratarea acestuia se găsesc în lucrarea [69]. În tabelul 3 [67], sînt redate costurile de producție pentru o instalație de 100 000 t/an etanol, în funcție de zonă și materiile prime vegetale.

În legătură cu datele prezentate de diverse surse de literatură cu privire la prețul etanolului din biomasă sau al etenei din acesta, se observă unele neconcordanțe, determinate de natura materiei prime de la care se pornește, în funcție de tehnologia aplicată, de amplasament și de modul de valorificare complexă a subproduselor de fermentație. Astfel, Stone and Webster indică un preț pentru etanol de 780 $/t, Badger de 500 $/t, pentru etanolul din trestia de

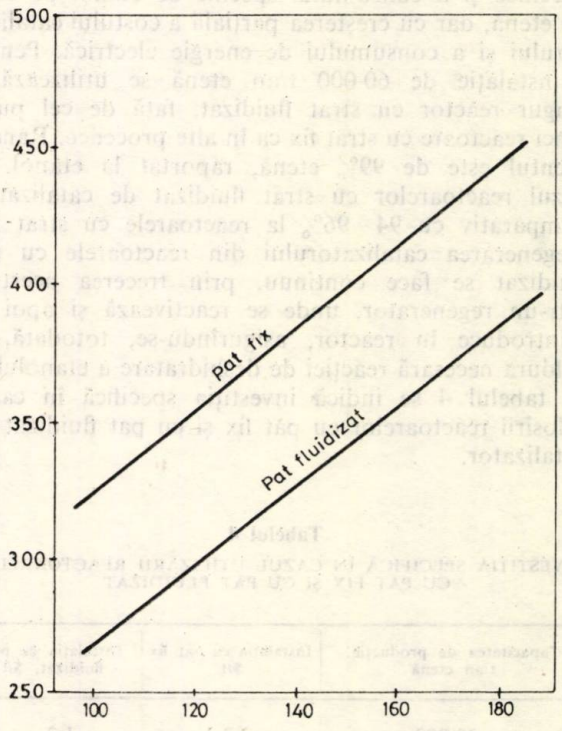


Fig. 4. Prețul etenei în $/t metrice.

Tabelul 3

COSTUL ETANOLULUI DEPENDENT DE MATERIILE PRIME VEGETALE ŞI DE ZONĂ, PENTRU O PRODUCŢIE DE 100 000 t/an

Zona	R.F.Germania	S.U.A*		Brazilia*	
Produsul agricol	sfeclă de zahăr	porumb	cartof	trestie de zahăr	manioc
Preţul materiei prime, $/t	27,00	108,00	23,00	8,00	34,00
Consum de materie primă, t/t etenă	12,90	2,50	8,80	15,10	5,30
Costul materiei prime, $/t etenă	347,00	269,00	203,00	116,00	170,00
Credit pentru produsele secundare, $/t etanol	—77,00	—96,00	—	—	—
Costul materiei prime netto, $/t	271,00	170,00	203,00	116,00	170,00
Costurile de prelucrare, $/t	335,00	186,00	150,00	110,00	126,00**
Costuri de fabricaţie, $/t	606,00	360,00	399,00	226,00	310,00
Utilităţi disponibile, mil.$	58,00	42,30	42,30	25,00	34,60
Amortizări (15% din utilităţi, $/t)	57,70	63,46	63,46	40,38	52,00
Costuri de fabricaţie + amortismente, $/t etanol	692,00	423,00	416,50	301,00	36,00
Costuri, $/t etanol	702,53	418,00	418,00	266,00	354,00

* Fără purificarea apelor reziduale.
** Inclusiv impozitele de 57 $/t

zahăr, din care etenei îi revine un preţ de 980 $/t (nivelul preţurilor din 1980), iar Davy McKee calculează un preţ al etanolului din cereale de 780 $/t şi pentru etenă de 1453 $/t.

În cazul obţinerii etanolului prin hidroliza acidă a celulozei (bilanţ energetic negativ), preţul era de circa 280—330 $/t la nivelul anului 1980. Teoretic, dintr-o tonă de celuloză se obţine 0,155 t de etenă. Preţul etanolului obţinut din melasă revenea la 450 $/t. Dintr-o tonă de melasă se obţine 0,250 t etanol, iar dintr-o tonă de etanol rezultă 0,55 t de etenă, de unde pentru realizarea unei tone de etenă este nevoie de 7,27 t melasă.

Realizarea unor reactoare pentru deshidratarea etenei la etanol în pat fluidizat, ca, de exemplu, în procedeul Lummus, conduce la reducerea investiţiei specifice şi a consumului specific de etanol pe tona de etenă, dar cu creşterea parţială a costului catalizatorului şi a consumului de energie electrică. Pentru o instalaţie de 60 000 t/an etenă se utilizează un singur reactor cu strat fluidizat, faţă de cel puţin cinci reactoare cu strat fix ca în alte procedee. Randamentul este de 99% etenă, raportat la etanol, în cazul reactoarelor cu strat fluidizat de catalizator, comparativ cu 94—96% la reactoarele cu strat fix. Regenerarea catalizatorului din reactoarele cu pat fluidizat se face continuu, prin trecerea acestuia într-un regenerator, unde se reactivează şi apoi se reintroduce în reactor, asigurîndu-se, totodată, şi căldura necesară reacţiei de deshidratare a etanolului. În tabelul 4 se indică investiţia specifică în cazul folosirii reactoarelor cu pat fix şi cu pat fluidizat de catalizator.

Tabelul 4

INVESTIŢIA SPECIFICĂ ÎN CAZUL UTILIZĂRII REACTOARELOR CU PAT FIX ŞI CU PAT FLUIDIZAT

Capacitatea de producţie, t/an etenă	Instalaţia cu pat fix $/t	Instalaţia cu pat fluidizat, $/t
40 000	2,4	1,2
60 000	2,1	1,0
100 000	1,8	0,85

Încă din anul 1978, firma Lummus estima costurile de producţie pentru obţinerea etenei cu 33% mai reduse, în cazul reactoarelor cu pat fluidizat, comparativ cu varianta utilizării reactoarelor cu pat fix. În costurile menţionate nu s-au inclus costul materiilor prime şi al catalizatorului. În cazul unei instalaţii de 60 000 t/an, preţul etenei a variat după cum este arătat în tabelul 5.

Tabelul 5

VARIAŢIA PREŢULUI ETENEI FUNCŢIE DE PREŢUL ETANOLULUI ŞI TIPUL DE REACTOR

„Preţul de calcul" pentru etanolul—materie primă, $/t.	Costul etenei, $/t	
	în reactoare cu pat fix	în reactoare cu pat fluidizat
100	327	270
120	350	300
140	370	330
160	425	360
180	460	400

În anul 1984, Societatea Salgema Industrias Quimicas din Brazilia a extins capacitatea instalaţiei de la Maccio de la 60 000 la 100 000 t/an etenă din etanol. Această instalaţie va fi cea mai mare din lume. Procedeul a fost elaborat de Societatea Petrobras, care utilizează reactoare adiabatice, mai eficiente decît cele izotermice. Conversia etanolului la etenă este de 98% comparativ cu 93% la alte procedee. De asemenea, procentul de olefine este de 0,5—0,8% faţă de 4,5% comparativ cu alte procedee [70].

Procedeul Halcon International/Scientific Design Co. de obţinere a etenei din etanol se aplică într-o instalaţie de 20 t/zi în Brazilia şi de 6 400 t/an în Pakistan [50]. Procedeul Japan Gas Corporation a fost testat într-o instalaţie pilot în Brazilia în colaborare cu Instituto Pesquisas Tehnologicas de Estado Sao Paulo, ceea ce a permis elaborarea unor proiecte pentru capacităţi de 10 000—100 000 t/an etenă. Se afirmă că etena produsă prin acest procedeu va fi mai ieftină decît cea petrochimică, datorită vieţii catalizatorului, a gabaritului redus al instalaţiei şi randamentului ridicat [53]. Firma Rhône-Poulenc a

vîndut o instalaţie de 120 000 t/an etenă în Brazilia şi a oferit, de asemenea, instalaţii în Filipine şi în alte ţări [60].

Pentru ţările care nu dispun de hidrocarburi şi vor să-şi dezvolte o producţie proprie de etanol, pentru combustibili şi chimizare din plante sezoniere, ca, de exemplu, Brazilia, India, Filipine, Pakistan etc., obţinerea etanolului devine atrăgătoare. În ţările în curs de dezvoltare, care nu dispun de mari resurse materiale financiare, dar dispun de condiţii favorabile pentru obţinerea biomasei, fabricarea etenei prin deshidratarea etanolului se poate realiza şi în instalaţii discontinue, deşi, cele continue sînt mai rentabile, dar, totodată, mai complexe, datorită gradului ridicat de automatizare. Totuşi, instalaţiile discontinue de mică capacitate sînt de preferat în unele din aceste ţări, deoarece necesită investiţii mici, uşor de operat, ceea ce permite o industrializare mai echilibrată, şi pot fi amplasate chiar în zonele unde se cultivă plantele ce servesc la obţinerea etanolului. Totodată, se creează noi locuri de muncă şi se încetineşte procesul de imigraţie rurală în oraşele supraaglomerate. Utilizarea pe scară largă a biomasei prezintă şi unele inconveniente în ţările cu economie de piaţă, cum ar fi ocuparea unor mari suprafeţe agricole cu plante de monocultură şi ruinarea micilor fermieri şi cheltuieli sporite pentru fertilizanţi şi pesticide.

Totodată, nu toate regiunile Terrei permit, din punct de vedere climatic şi pedologic, culturi pentru producţia de biomasă. De aceea, valorificarea biomasei urmează a fi făcută diferenţiat în funcţie de condiţiile specifice ale diverselor zone geografice, condiţiile variind de la o ţară la alta. Astfel, Brazilia dispune de suprafeţe mari de terenuri necultivate şi de o climă favorabilă pentru realizarea unor culturi intensive de trestie de zahăr, care poate fi transformată, prin fermentaţie, în etanol, cît şi de mînă de lucru ieftină. În Europa de Vest, unde densitatea populaţiei este mare, iar sursele de biomasă mai limitate, se recomandă să se utilizeze, de preferinţă, atît deşeurile agricole, cît şi deşeurile urbane, cît şi unele plante de cultură bogate în zaharide. Totuşi, aceste considerente nu exclud fabricarea etanolului din biomasă şi în ţări cu climă temperată. În multe ţări se fac cercetări intense pentru obţinerea unor culturi pe terenuri necultivate şi în condiţii pedoclimaterice mai nefavorabile sau pentru realizarea unor specii de plante cu creştere rapidă, apte pentru fabricarea etanolului.

Concluzii

Fabricarea etenei din biomasă via etanol constituie o cale atractivă, în special, în zonele unde sursele de biomasă sînt deja disponibile.

Preţul etenei din biomasă este influenţat în proporţie preponderentă de costul materiei prime de bază, de tehnologia de obţinere a etanolului şi al procedeului aplicat pentru deshidratarea acestuia.

În toate procedeele de fabricare a bioetanolului, costurile de producţie vor fi influenţate de modul de valorificare a coproduselor rezultate de la fermentaţie, care pot fi chimizate în continuare sau, datorită conţinutului bogat în substanţe nutritive, se pot folosi ca adaos la furajele pentru hrana animalelor.

În ţările care dispun de condiţii pedoclimatice favorabile pentru dezvoltarea biomasei, precum şi de potenţialul tehnologic necesar, se recomandă să se dezvolte producţia de bioetanol pentru chimizare, domeniu în care bioetena va ocupa un loc important.

În ţările care dispun de surse abundente de biomasă, dar sînt lipsite de hidrocarburi naturale în cantităţi capabile să le acopere necesităţile, ca, de exemplu, Brazilia, Pakistan, India, Peru, Filipine etc., s-au realizat sau sînt în curs de realizare instalaţii industriale de etenă din etanol.

Principalele avantaje tehnico-economice referitoare la obţinerea etenei din etanol sînt:

— materia primă se obţine din surse reînnoibile, cu un grad practic nelimitat de asigurare, care conduce la stabilitate şi siguranţă în domeniul preţurilor de achiziţie;

— fluxul tehnologic şi utilajele sînt mai simple decît în cazul proceselor de piroliză a hidrocarburilor, recunoscute ca procese complexe şi mari consumatoare de energii primare;

— costuri unitare de producţie mai scăzute decît în procesele de piroliză a hidrocarburilor naturale.

Din analiza procedeelor experimentate pînă în prezent pentru obţinerea etenei prin deshidratarea etanolului se semnalează următoarele progrese tehnologice mai importante, care au condus la mărirea eficienţei tehnico-economice:

— realizarea fazei de sinteză în reactoare cu pat fluidizat, care asigură randamente maxime în transformarea etanolului în etenă;

— realizarea unor instalaţii de mare capacitate, ceea ce duce la reducerea substanţială a costurilor specifice.

Fabricarea etanolului reprezintă o alternativă, care şi în condiţiile ţării noastre prezintă un interes deosebit. În acest sens, există programe pentru obţinerea etanolului din plante anuale sau cu creştere rapidă, bogate în glucide, cultivate pe terenuri desecate sau improprii altor culturi sau din flora spontană.

În concluzie, etena din etanol constituie o perspectivă a eliminării impactului tehnologic şi economic impus de epuizarea şi scumpirea hidrocarburilor naturale, mai ales că se manifestă tendinţă de creştere a producţiei de etanol [71] şi de zahăr [72].

Bibliografie

1. COROBEA, M. Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nr. 9, 1980, p. 839.
2. COCIAŞU, C-A. Rev. Economică, nr. 52, 1979, p. 24.
3. GIURCĂ, R., MACOVEI, F. şi POPA, A. Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 8, 1981, p. 801.
4. O'SULLIVAN, A. D. Chem. Eng. News, 23, april. 1971, p. 11.
5. APOSTOL, P. „Viitorul", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977
6. PEYCHÉS, I. Rev. de la Soc. Royale des Ingénieurs et des Industrielle, nr. 1, 1975, p. 3.
7. ZARNEA, G. „Microbiologia, impactul asupra ştiinţei şi aplicaţiile tehnologice". În vol. Ştiinţa şi Contemporaneitatea". Colecţia „Idei contemporane", Ed. Politică, Bucureşti, 1980, p. 235.
8. SIMIONESCU, C. şi POPA, V. I. Rev. Chim. (Bucureşti) 33, nr. 2, 1982, p. 109.
9. TINBERGEN, J. „Restructurarea ordinii economice internaţionale". Colecţia „Idei contemporane", Ed. Politică, Bucureşti, 1979.
10. KOCHAR, N. K. şi MARCELL, R. L. Chem. Eng. 19, ian. 1980, p. 80.
11. MERCIER, J-R. Futuribles, nr. 22, april. 1979, p. 83.
12. HU, Y. C. Hydrocarbon Processing, 62, nr. 4, 1983, p. 119.
13. ZARNEA, G., MENCINICOPSCHI, G. şi BRĂGĂREA, S. „Bioingineria preparatelor enzimatice microbiene". Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.

14. MOȚOC, D. ,,Microbiologie industrială'' Ed. Tehnică, București, 1962.
15. * * * Noutăți tehnice și economice în petrol și chimie. Aspecte economice ale valorificării lemnului. Prezentare tehnico economică nr. 7. Centrul de Documentare al Industriei Petrolului și Chimiei, 1963, p. 39.
16. SHOLLER, H. In; WINNACKER, K. și WEINGARTNER, E. ,,Tehnologia chimică organică''. Ed. Tehnică, București, 1958, p. 85.
17. HIKANSON, A. E. și KATZEN, R. Chem. Eng. Progr. ian. 1978, p. 68.
18. SITTON, O. C., FOUTCH, G. L., BOOK, G. L. și GOODY, J. L. Chem. Eng. Progr. dec. 1979, p. 52.
19. YU, J. și MILLER, S. F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **19**, 1980, p. 2.
20. * * * Informations Chimie-, nr. 623,20 mai 1981, p. 3.
21. * * * Europ. Chem. News, **18**, oct. 1982, p. 25.
22. * * * L'Actualité Chimique, ian. 1980, p. 64.
23. * * * Informations Chimie, nr. 200, ian.-febr. 1980, p. 82, 86.
24. * * * Europ. Chem. News, **27**, oct. 1980, p. 31.
25. * * * Chem. Age, **21**, nov. 1980, p. 10.
26. * * * Chem. Eng. **8**, sept. 1980, p. 19.
27. * * * Europ. Chem. News, **3** noiemb. 1980, p. 35.
28. * * * Europ. Chem. News, **28**, ian. 1980, p. 11.
29. * * * Predi Briefe, Organic Chemicals, iun. 1981, p. 116.
30. * * * Informations Chemie, nr. 214, iun. 1981, p. 98.
31. * * * Predi Briefe, iun. 1981, p. 1117.
32. * * * Chem. Week, **8** oct. 1980, p. 11.
33. * * * Europ. Chem. News, **23**, febr. 1981, p. 19.
34. * * * Chimie Actualité, **13**, febr. 1981, p. 10.
35. * * * Informations Chimie Hebdo, nr. 610, 5 dec. 1980, p. 12.
36. * * * Chem. Eng. **86**, nr. 3, 29 ian. 1979, p. 41.
37. * * * Chem. Age, **31**, oct. 1980, p. 18.
38. * * * Chem. Eng., **24**, sept. 1979, p. 66.
39. DAVID, C., DARO, A. și MANNOVE, D., Eur. Polym. J. **16**, nr. 12, 1980, p. 115.
40. * * * Brevet R.F.G., 3022663, 1980.
41. * * * Brevet Olanda, 8003504, 1981.
42. RADENKOV, F. D., HRISTOV, H. M., KIRCEVA, R. D. și PETKOV, L. I. Him. Ind. (Sofia), **49**, nr. 1, 1977, p. 8.
43. WINTER, O. și ENG, M. T., Hydrocarbon Process. **55**, nr. 11, 1977, p. 125.
44. * * * Brevet R.F.G. 3017501, 1981.
45. * * * Rhône-Poulenc, Presence, nr. 28, 1978, p. 11.
46. * * * Brevet S.U.A., 4206875.
47. * * * Europ. Chem. News, 33, nr. 912, 1979, p. 14.
48. * * * KTI Newsllеter, Spring 1980, p. 6.
49. KOCHAR, N. K. și MARCELL, R. L., Chem. Eng., **19**, ian. 1980, p. 80.
50. * * * Hydrocarbon Process., 59, nr. 11, p. 162.
51. KOCHAR, N. K., MERIMS, N. și PADIA, A. S., Chem. Eng. Progr., 77, nr. 6, 1981, p. 66.
52. * * * Oil Gas J., 78, nr. 24, 981, p. 152.
53. * * * Informations from J.G.C., **26**, aug. 1980, p. 14.
54. * * * Europ. Chem. News, **29**, sept. 1980, p. 30.
55. MORE, A. I., Procces Economic International, **1**, nr. 2, Winter 1979—1980, p. 45.
56. MORE, A. I., Process Economic International, **1**, nr. 1, Autumn 1979, p. 50.
57. * * * Chem. Eng. **88**, nr. 9, 1981, p. 17.
58. * * * Brevet S.U.A., 4232179, 1981.
59. * * * Europ. Chem. News., nr. 672, 1981, p. 21.
60. * * * Rev. Chim. (București), **31**, nr. 8, 1980, p. 811.
61. * * * Rev. Chim. (București), **29**, nr. 9, p. 891.
62. * * * Brevet Africa de Sud 7800209, 1979. Chem. Abstr. 90, 1979, 151.553 u.
63. * * * Rev. Chim. (București), **29**, nr. 10, 1978, p. 999.
64. * * * Brevet Franța 2337756.
65. * * * Second World Wide Study of Petrochemical Industry Process of Restructuring, prepared by the Secretariat of UNIDO, 1981.
66. * * * Europ. Chem. News, nr. 672, 1981, p. 21.
67. SWODENK, W. Chem. Ing. Tech. **55**, nr. 9, 1983, p. 683.
68. NOVACS, D.P.L., ALBICHARN, R.M.A. și DANTES, C.R.B., Situatia Actual e Perspectivas Futuras de Aloolaumia, Sao Paulo, 1981.
70. * * * Eur. Chem. News., nr. 1096, aug. 1983, p. 12.
71. * * * Rev. Chim. (București), **31**, nr. 4, 1980, p. 400.
72. BOTEZATU, N., Rev. Economică, nr. 40, 1980, p. 24.

Intrat în redacție: 14.V.1984

cronică

A X-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea, oct. 1984.

În perioada 25—27 octombrie 1984 a avut loc cea de-a X-a sesiune de comunicări științifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea.

Sesiunea, având ca tematică ,,Valorificarea superioară a materiilor prime și diversificarea sortimentelor de polimeri și produse clorurate'', a facilitat un larg schimb de idei și experiență între participanți din cercetare, învățămînt superior și industrie, din domeniul chimiei și din domenii înrudite.

Lucările sesiunii au fost deschise de dr. ing. Ștefan Curcăneanu, director al Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea, care a făcut o scurtă trecere în revistă a realizărilor centrului.

În cadrul sesiunii s-au prezentat 10 conferințe plenare care s-au axat pe probleme actuale și de perspectivă în cercetarea fundamentală și aplicativă în domenii variate ale chimiei.

În continuare, cele 250 lucrări au fost prezentate în trei secțiuni, și anume:
— secțiunea I: sinteze și prelucrări de polimeri;
— secțiunea a II-a: sinteze și tehnologii organice;
— secțiunea a III-a: sinteze și tehnologii anorganice.

Lucrările prezentate în secțiunea I au evidențiat interesul acordat de către colectivele de cercetători din întreaga țară sintezei polimerilor noi sau polimerilor modificați, cu caracteristici superioare și sintezei unor noi aditivi pentru polimerizare sau prelucrare. Un loc important l-au ocupat lucrările privind metodele de caracterizare și testare a polimerilor, precum și acelea privind posibilitățile de utilizare a polimerilor în tehnica medicală sau în protecția anticorosivă.

În secțiunea a II-a s-a prezentat un număr mare de lucrări din domenii variate ale chimiei organice. Multe lucrări au arătat preocuparea cercetătorilor pentru elaborarea unor tehnologii noi pentru pesticide și intermediari organici de mare importanță pentru economia națională sau pentru perfecționarea unor tehnologii existente. Un alt mare grup de lucrări a urmărit elucidarea aspectelor cinetice ale unor reacții de bază pentru chimia și tehnologia organică și elucidarea mecanismelor de reacție care stau la baza acestor procese. Lucrările prezentate au evidențiat interesul cercetătorilor în sinteza unor compuși organici noi cu activitate biologică sau cu aplicații în alte domenii și care deschid perspective noi sintezei organice. Metodele perfecționate de separare sau de caracterizare a compușilor organici au ocupat un loc important. Problemele de epurare a apelor reziduale și de protecția mediului au făcut, de asemenea, obiectul unor comunicări interesante.

În secțiunea a III-a, lucrările prezentate au adus în discuție probleme importante legate de obținerea și utlizarea zeoliților sintetici sau a oxizilor metalici cu aplicații în diverse ramuri ale economiei. Metodele moderne de analiză flzico-chimică a acestor compuși au constituit subiectul unui mare număr de lucrări. Multe lucrări au abordat ingineria unor procese din industria chimică anorganică sau tehnologii pentru obținerea unor produse care pot înlocui importul.

Fiecare lucrare a fost urmată de dezbateri și schimburi interesante și utile de idei. Trebuie subliniat nivelul științifie ridicat al majorității lucrărilor prezentate. Ca în flecare an, sesiunea a constituit un prilej de cunoaștere a preocupărilor actuale din cercetarea și industria chimică din țara noastră.

LUCREȚIA POPA
ION BOLOCAN
FLAVIAN CUIBAN

Influența alcanilor izomeri C_4 asupra pirolizei etanului și propanului

C.Z.: 547.212/.213:66.092

S-a studiat în laborator piroliza etanului și propanului, în prezență de alcani izomeri C_4, în concentrații variabile (0—25%). Cantități mici de n-butan și i-butan se manifestă ca promotori ai pirolizei etanului și propanului, fără modificări sensibile în distribuția produșilor. Compoziții mai bogate în fracțiuni C_4 contribuie la diminuarea vitezei de piroliză a hidrocarburilor mai ușoare, în concordanță cu informațiile existente în literatura de specialitate. Prezența i-butanului provoacă o reducere mai accentuată a randamentului în etilenă, comparativ cu n-butanul, ceea ce pledează pentru evitarea introducerii în alimentarea pirolizei de gaze a i-butanului în proporții mai însemnate.

The laboratory pyrolysis of ethane and propane în the presence of variable concentrations (0—25%) of alkanes C_4 isomeres was studied. Small quantities of n- and i-butane have promotor activity on ethane and propane pyrolysis without sensible changes of product distribution. High contents of C_4 fractions contribute to the diminution of the pyrolysis rate of lower hydrocarbons in accordance with literature data. The presence of i-butane diminishes to a greater extent the ethylene yield in comparison with n-butane, being an argument against the introduction into alkane pyrolysis of significant quantities of i-butane.

Был изучен в лаборатории пиролиз этана и пропана в присутствии изомерных алканов C_4 в различной концентрации (0—25%). Небольшое количество н-бутана и изобутана выступает как промотор пиролиза этана и пропана без существенного изменения распределения продуктов. Бдльшие количества фракции C_4 ведут к уменьшению скорости пиролиза более легких углеводородов в соответствии с литературными данными. Присутствие изобутана ведет к более резкому снижению выхода этилена по сравнению с н-бутаном, что указывает на необходимость избежать введение в подачу на пиролиз газов изобутана в существенном количестве.

Obiectivul principal al proceselor de piroliză îl constituie producția de etilenă și, de aceea, ca materii prime sînt utilizate parafinele inferioare, care au potențialul cel mai ridicat în etilenă. Ținînd seama de dificultățile legate de separarea avansată a componenților individuali, se practică frecvent piroliza amestecurilor etan—propan. În multe cazuri, în amestecul de etan—propan care este supus pirolizei se semnalează prezența accidentală a unor cantități relativ mici de butan și *i*-butan.

La piroliza amestecurilor binare și ternare de *n*-parafine (etan—propan, etan—*n*-butan, propan—*n*-butan, etan—propan—*n*-butan) în literatură se reliefează o interacțiune a componenților în amestec [1]. Pentru amestecurile etan—*n*-butan și propan—*n*-butan cu mai mult de 25% *n*-butan, se constată o scădere a constantelor de viteză pentru piroliza etanului și propanului, precum și modificări semnificative în distribuția produșilor de reacție, comparativ cu valorile calculate prin aditivitate. Pentru piroliza individuală a *n*-butanului și *i*-butanului, la conversii ridicate, viteza relativă de descompunere a *i*-butanului este mai mare decît cea a *n*-butanului, dar mai puțin dependentă de temperatură [2, 3].

În articol se studiază influența alcanilor izomeri C_4 asupra pirolizei etanului și propanului în domeniul concentrațiilor mici de componenți C_4, prezenți frecvent în materiile prime gazoase, investigîndu-se totodată și comportarea la piroliză a unor amestecuri cu concentrații mărite de *n*-butan și *i*-butan, pînă la proporțiile studiate în literatură.

Condiții de lucru

S-au pirolizat etan și propan, singuri și cu adaos de 3, 10 și 25% butani. Materiile prime au fost de proveniență industrială. Experimentările au fost efectuate într-o instalație de laborator cu reactor de cuarț în flux, cu un volum al zonei de reacție de 19 cm^3 și raportul S/V de 8,6 cm^{-1}. Domeniul de temperatură investigat a fost cuprins între 700 și

Chim. LUCREȚIA POPA, ing. ION BOLOCAN și prof. dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești, Facultatea de Tehnologie și Chimizarea Petrolului și Gazelor.

850°C, cu timpi de staționare între 0,2 și 1,3 s. Produșii de reacție au fost analizați gaz-cromatografic. Deoarece nu s-au observat depuneri de cocs și condensări de fracțiuni lichide, la prelucrarea datelor, efectuată pe baza unui program întocmit pentru calculator, nu s-a ținut cont de formarea unor produși mai grei. Calculele au fost efectuate folosind bilanțul pe atomi de carbon:

$$\text{Conversia } X = \frac{\text{gr. C din } C_2(C_3) \text{ transformat în produși}}{\text{gr. C din } C_2(C_3) \text{ alimentat}}$$

$$\text{Randament } \eta_i = \frac{\text{gr. C produs } i}{\text{gr. C din materie primă alimentată}} 100$$

Prezentarea rezultatelor

Piroliza etanului în prezența n-C_4H_{10} și i-C_4H_{10}

Adaosul de 3% *n*-butan provoacă creșterea conversiei etanului, mai ales, la temperaturi moderate (750° C) (fig. 1). Același efect se constată și în prezența adaosului de 3% *i*-butan, creșterile relative ale conversiei fiind în acest caz ceva mai mici, în raport cu cele înregistrate în prezența *n*-butanului. În cazul pirolizei etanului cu 10 și 25% *n*-butan, componentul greu contribuie la scăderea conversiei etanului pe tot domeniul de temperatură investigat (fig. 2). La piroliza amestecurilor de etan cu 10 și 25% *i*-butan, în domeniul temperaturilor moderate (750°C) conversia crește, în timp ce la 800 și 825°C adaosul de *i*-butan micșorează viteza de transformare a etanului (fig. 3).

Prezența *n*-butanului și *i*-butanului la piroliza etanului provoacă scăderea randamentelor în etilenă, mai accentuată pentru *i*-butan și la conversii mai mici de 0,40 (14% pentru piroliza etanului în prezența a 3% *i*-butan, față de 10% în cazul etanului pirolizat cu 3% *n*-butan) (fig. 4 și 5). Creșterea conversiei atenuează însă scăderea randamentelor în etilenă. În comparație cu *n*-butanul, *i*-butanul influențează mai pronunțat randamentele în etilenă. Pentru o conversie globală de 0,60 scăderea relativă a randamentului în etilenă este de 12%, respectiv 32%, cînd concentrația de *i*-butan în amestec crește de la 10 la 25%.

Randamentele în propilenă cresc la copiroliza etanului cu *n*-butan și *i*-butan față de piroliza etanului singur, mai pronunțat pentru concentrații ridicate de C_4 (fig. 6 și 7).

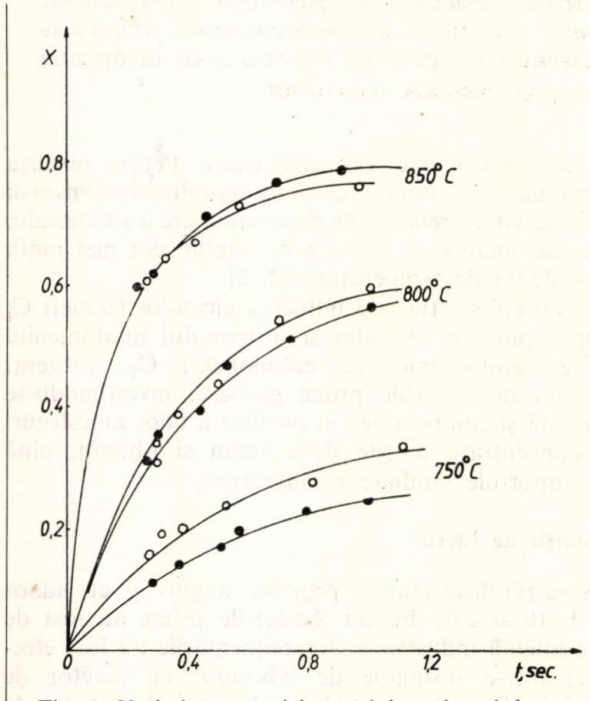


Fig. 1. Variația conversiei etanului cu timpul de reacție la piroliza etanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o).

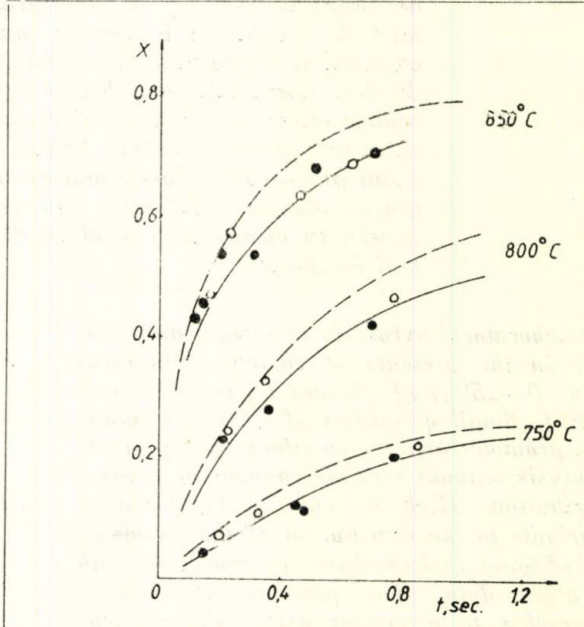


Fig. 2. Variația conversiei etanului cu timpul de reacție la piroliza etanului (— — —) și cu adaos de *n*-butan 10% (●) și 25% (o).

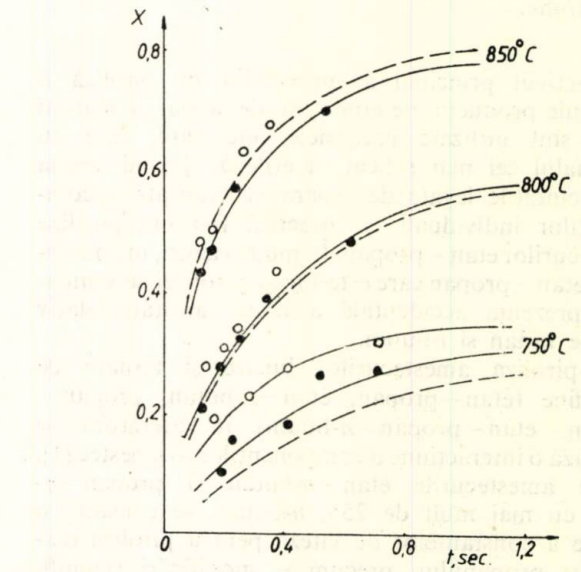


Fig. 3. Variația conversiei etanului cu timpul de reacție la piroliza etanului (— — —) și cu adaos de *i*-butan 10% (●) și 25% (o).

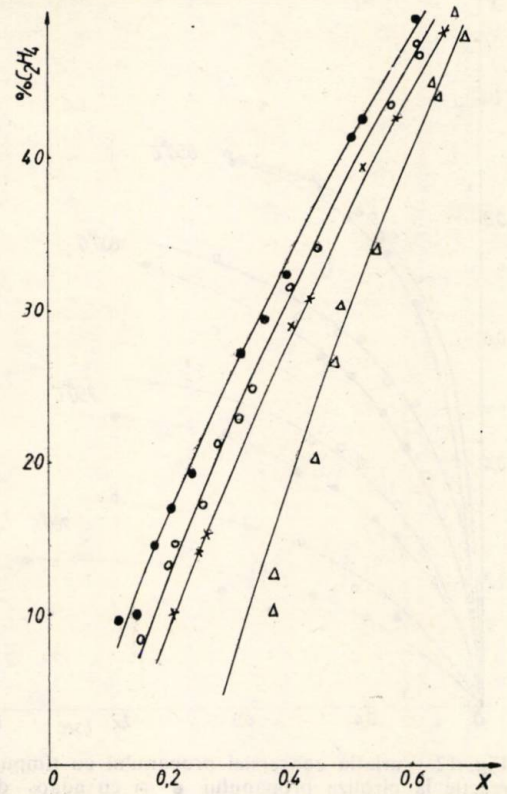
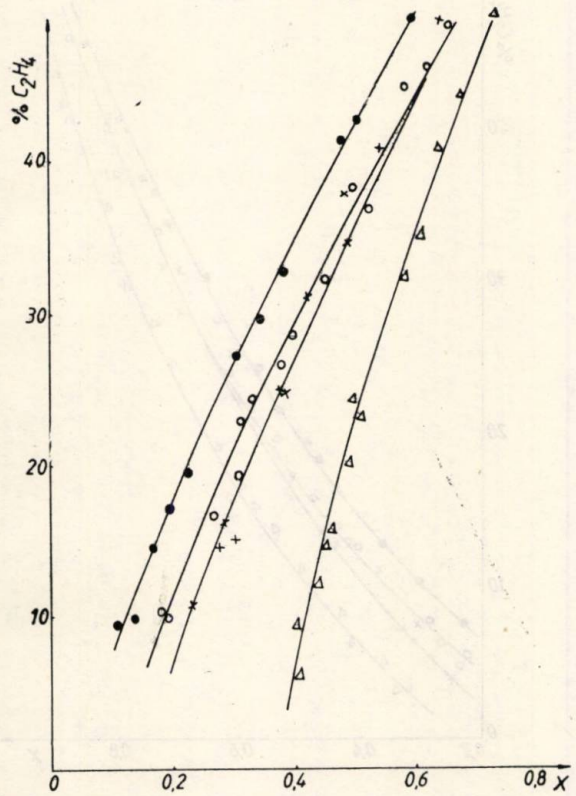


Fig. 4. Variația randamentului în etilenă cu conversia la piroliza etanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).



Fig, 5. Variația randamentului în etilenă cu conversia la piroliza etanului (●) și cu adaos de *i*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

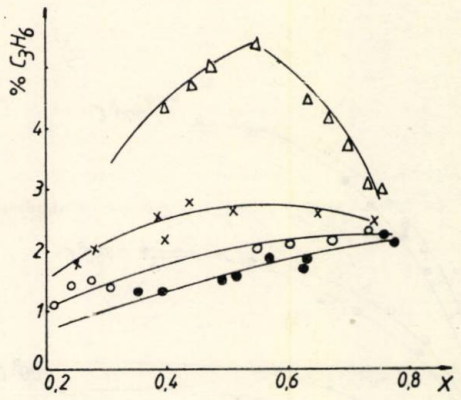


Fig. 6. Variația randamentului în propilenă cu conversia la piroliza etanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

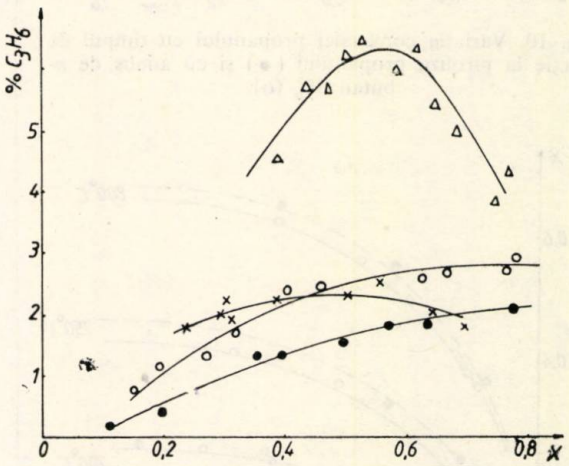


Fig. 7. Variația randamentului în propilenă cu conversia la piroliza etanului (●) și cu adaos de *i*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

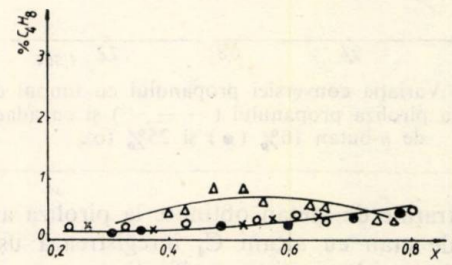


Fig. 8. Variația randamentului în $1 + i - C_4H_8$ cu conversia la piroliza etanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

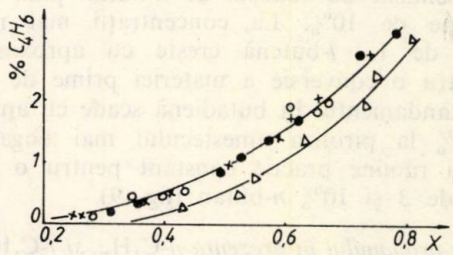


Fig. 9. Variația randamentului în butadienă cu conversia la piroliza etanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

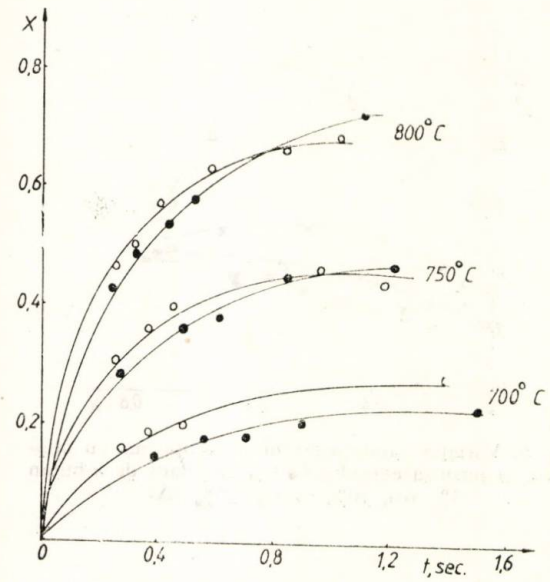


Fig. 10. Variația conversiei propanului cu timpul de reacție la piroliza propanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o).

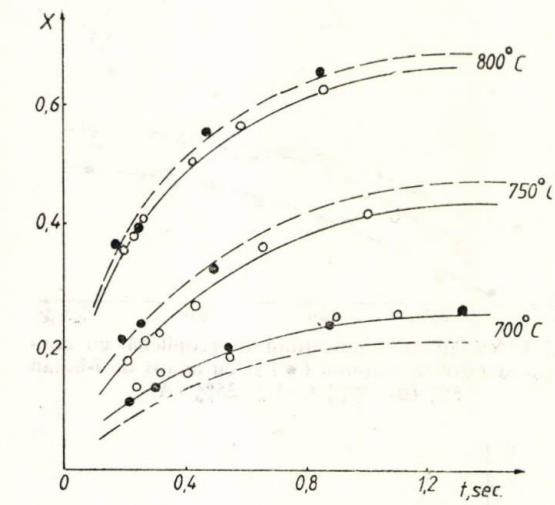


Fig. 11. Variația conversiei propanului cu timpul de reacție la piroliza propanului (— — —) și cu adaos de *n*-butan 10% (●) și 25% (o).

Concentrațiile de metan obținute la piroliza amestecurilor de etan cu alcani C_4 înregistrează ușoare creșteri relative, dar puțin semnificative.

Pentru componenții fracțiunii C_4 din gazele de piroliză, se observă că randamentul în 1 + *i*-butenă este independent de adaosul de *n*-butan pînă la o concentrație de 10%. La concentrații mai mari, proporția de 1 + *i*-butenă crește cu aproximativ 80%, pentru o conversie a materiei prime de 0,60 (fig. 8). Randamentul în butadienă scade cu aproximativ 40% la piroliza amestecului mai bogat în *n*-butan și rămîne practic constant pentru o concentrație de 3 și 10% *n*-butan (fig. 9).

Piroliza propanului în prezența n-C_4H_{10} și i-C_4H_{10}

Creșterea conversiei propanului pirolizat în prezența *n*-butanului este mai pronunțată la temperaturi mai joase și concentrații mici de component C_4

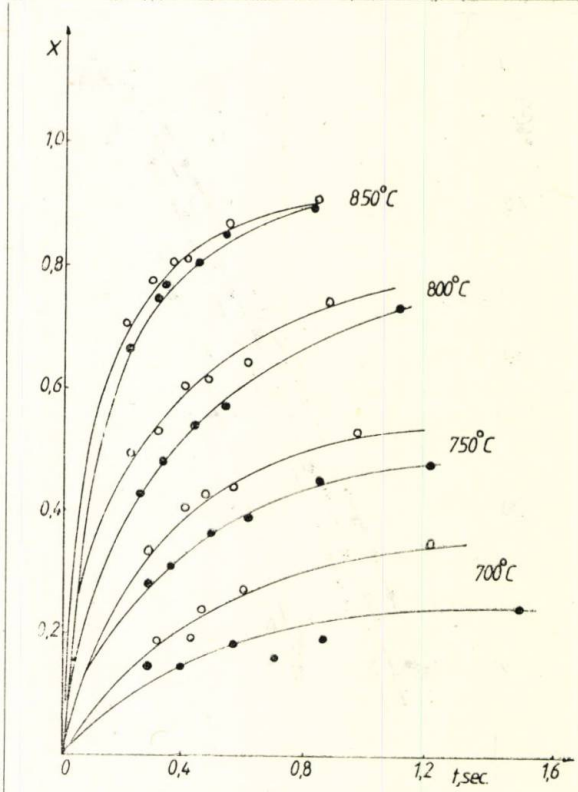


Fig. 12. Variația conversiei propanului cu timpul de reacție la piroliza propanului ● și cu adaos de *i*-butan 3% (o).

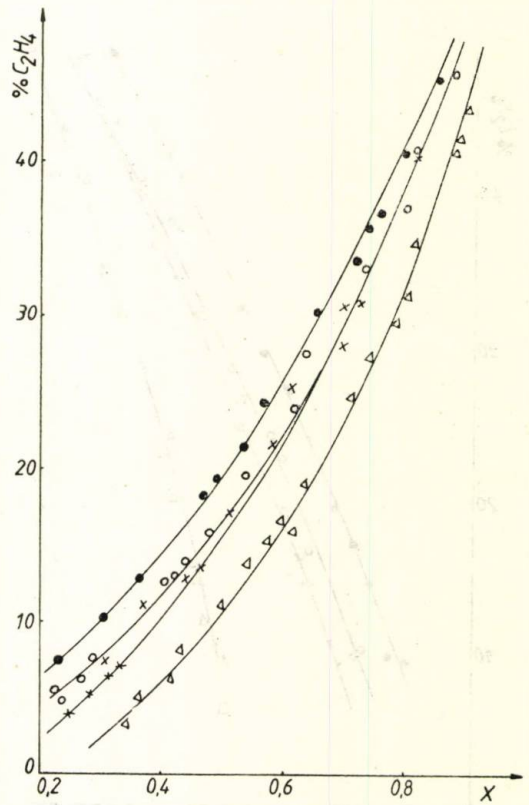


Fig. 13. Variația randamentului în etilenă cu conversia la piroliza propanului (●) și cu adaos de *i*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

(fig. 10 și 11). Astfel, pentru un timp de contact de 0,5 s, la temperatura de 700°C, creșterea relativă a conversiei propanului este de aproximativ 40% pentru 3% *n*-butan și de numai 8% pentru amestecuri mai bogate în *n*-butan. La 800°C, pentru concentrații de 3% *n*-butan în propanul supus pirolizei, creșterea conversiei este de aproximativ 5%, în timp ce pentru concentrații mai mari conversia nu mai este, practic, influențată.

În prezența *i*-butanului, creșterea conversiei propanului este mai accentuată, menținîndu-se și în cazul concentrațiilor mai ridicate de *i*-butan (fig. 12).

Adaosurile de *n*-butan și *i*-butan influențează în același sens distribuția principalilor produși de reacție. Se constată scăderea randamentelor în etilenă pe tot intervalul de conversie, mai pronunțată în prezența *i*-butanului. La conversii de interes industrial (0,75—0,80), se ajunge la scăderi relative ale randamentelor în etilenă de aproximativ 23%, pentru amestecurile cu *i*-butan (fig. 13).

Concentrația propilenei scade cu creșterea concentrației de component C_4, mai ales pentru grade mici de transformare a materiei prime (fig. 14).

Randamentele de metan sînt influențate mai semnificativ numai la piroliza propanului cu concentrații mai ridicate de *n*-butan (fig. 15). Concentrațiile în 1 + *i*-butenă și butadienă sînt independente de adaosul de *n*-butan, în timp ce la piroliza cu *i*-butan randamentul în 1 + *i*-butenă crește de aproximativ 3 ori (fig. 16), iar cel în butadienă scade cu circa 40%, pentru amestecuri mai bogate în *i*-butan (fig. 17).

Discuția rezultatelor

Adaosurile mici de *n*-butan și *i*-butan influențează semnificativ descompunerea etanului și propanului, contribuind la creșterea conversiei și la modificarea distribuției produșilor de reacție. Acest efect promotor poate fi atribuit unor diferențe în ceea ce privește vitezele reacțiilor elementare de inițiere și propagare datorate concentrațiilor mărite ale speciilor reactive ($H^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$, $C_2H_5^{\bullet}$), față de piroliza separată a etanului și propanului. Efectul promotor depinde de temperatură, diminuîndu-se pînă la anulare pe măsura creșterii temperaturii și a concentrației de alcani C_4 în amestecul de piroliză. Anularea creșterii conversiei ar putea fi rezultatul efectului cumulat al influenței promotoare datorate creșterii concentrațiilor speciilor reactive și al celei inhibitoare a compușilor obținuți din descompunerea primară a componenților nesaturați (propenă și butene). La piroliza amestecurilor cu alcani C_4, pentru conversie constantă, formarea etilenei se modifică mai pregnant, mai ales sub influența *i*-butanului. După cum se știe, etilena nu se formează în procesele de descompunere primară a *i*-butanului, ceea ce concordă și cu datele experimentale obținute, remarcîndu-se, pentru severități moderate, scăderea mai accentuată a randamentelor în etilenă la piroliza etanului și propanului în prezența *i*-butanului, comparativ cu *n*-butanul. Ameliorarea randamentelor în etilenă, evidențiată la temperaturi ridicate

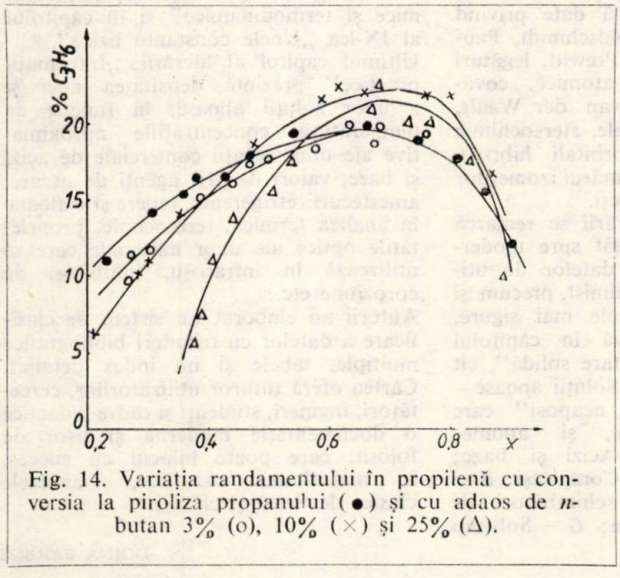


Fig. 14. Variația randamentului în propilenă cu conversia la piroliza propanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

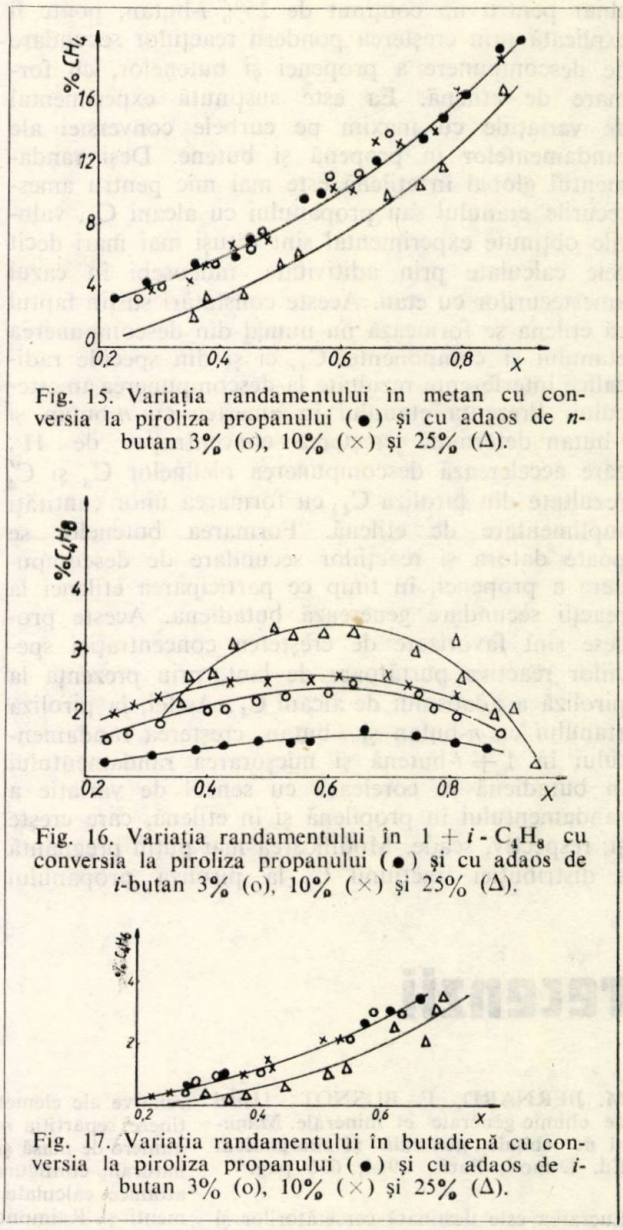


Fig. 15. Variația randamentului în metan cu conversia la piroliza propanului (●) și cu adaos de *n*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

Fig. 16. Variația randamentului în 1 + *i*-C_4H_8 cu conversia la piroliza propanului (●) și cu adaos de *i*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

Fig. 17. Variația randamentului în butadienă cu conversia la piroliza propanului (●) și cu adaos de *i*-butan 3% (o), 10% (×) și 25% (Δ).

chiar pentru un conţinut de 25% *i*-butan, poate fi explicată prin creşterea ponderii reacţiilor secundare de descompunere a propenei şi butenelor, cu formare de etilenă. Ea este susţinută experimental de variaţiile cu maxim pe curbele conversiei ale randamentelor în propenă şi butene. Deşi randamentul global în etilenă este mai mic pentru amestecurile etanului sau propanului cu alcani C_4, valorile obţinute experimental sînt totuşi mai mari decît cele calculate prin aditivitate, îndeosebi în cazul amestecurilor cu etan. Aceste constatări susţin faptul că etilena se formează nu numai din descompunerea etanului şi componentei C_4, ci şi din speciile radicalice interferente rezultate la descompunerea amestecului. Prezenţa etanului în amestec cu *n*-butan şi *i*-butan determină creşterea concentraţiei de $H^{\cdot}$, care accelerează descompunerea olefinelor C'_3 şi C'_4 rezultate din piroliza C_4, cu formarea unor cantităţi suplimentare de etilenă. Formarea butenelor se poate datora şi reacţiilor secundare de descompunere a propenei, în timp ce participarea etilenei la reacţii secundare generează butadiena. Aceste procese sînt favorizate de creşterea concentraţiei speciilor reactive purtătoare de lanţ, prin prezenţa la piroliză a adaosului de alcani C_4. Astfel, la piroliza etanului cu *n*-butan şi *i*-butan, creşterea randamentului în 1 + *i*-butenă şi micşorarea randamentului în butadienă se corelează cu sensul de variaţie a randamentului în propilenă şi în etilenă, care creşte şi, respectiv, scade. Modificarea mai puţin pregnantă a distribuţiei fracţiunii C'_4 la piroliza propanului cu adaos de *n*-butan şi *i*-butan, în comparaţie cu piroliza etanului, se datorează şi faptului că ponderea fracţiunii C'_4, în gazele de la descompunerea etanului este cu mult mai mică decît la piroliza propanului.

Concluzii

Comportarea la copiroliză a etanului şi propanului cu *n*-butan şi *i*-butan se modifică dependent de cantităţile de alcani superiori introduse în alimentare. Cantităţile mici exercită un efect promotor vizibil asupra pirolizei etanului şi propanului. Prezenţa unor cantităţi mai mari de alcani C_4 are, însă, ca efect micşorarea vitezei de piroliză pentru hidrocarburile mai uşoare, în concordanţă cu informaţiile din literatura de specialitate.

Copiroliza etanului sau propanului cu *i*-butan atrage după sine reducerea randamentelor în etilenă şi, de aceea, este recomandabil să se evite introducerea în alimentarea pirolizei de gaze a unor concentraţii ridicate de *i*-butan.

Prezenţa alcanilor C_4 la piroliza etanului şi propanului duce, aşa cum era de aşteptat, la creşterea fracţiunii C'_4 din gazele de piroliză.

Bibliografie

1. FROMENT, F., şi van DE STEENE, B. O., Ph. J. GROOSENS, A.G., A.I. Ch.E. J. 23, 1977, p. 93.
2. ILLES, V. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 59, nr. 2, 1969, p. 229.
3. ILLES, V. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 67, nr. 3, 1971, p. 339.

Intrat în redacţie: 12.VIII.1982.

recenzii

M. BERNARD, F. BUSNOT: Usuel de chimie générale et minérale. **Manual de chimie generală şi anorganică.** Ed. Dunod, Paris, 1984, 636 pag.

Lucrarea este destinată cercetătorilor şi inginerilor chimişti, cadrelor didactice şi studenţilor, furnizînd un număr foarte important de date numerice caracteristice, în conformitate cu nomenclatoarele şi sistemele de unităţi internaţionale.

Primul capitol al lucrării se referă la unităţi şi mărimi cuprinzînd Sistemul Internaţional de Unităţi (SI) — prefixe, unităţi fundamentale, unităţi derivate — definiţii, etaloane, unităţi care nu aparţin de SI, unităţi „atomice", unităţi anglo-saxone, corespondenţa şi echivalenţa energiilor şi puterilor, corespondenţa unităţilor de presiune, valorile unor constante fizice fundamentale.

Capitolul al II-lea se intitulează „Nomenclatură" şi prezintă simboluri şi denumiri de elemente (în franceză, engleză şi germană), etimologie, anul descoperirii; denumiri de ioni şi radicali, formule şi simboluri utilizate în chimie, denumirile uzuale sau comerciale ale unor produse chimice.

Date referitoare la teoria atomică se pot găsi în capitolul al III-lea, care conţine clasificarea periodică a elementelor (tabelul lui Mendeleev), mase atomice relative ale elementelor, puritate de obţinere, repartiţia naturală a elementelor, numere de masă şi răspîndirea izotopilor naturali, configuraţii electronice, numere atomice calculate prin regulile lui Clementi şi Raimondi, energii de ionizare a elementelor, electronegativităţile elementelor.

Capitolul al IV-lea „Legături chimice— stereochimice" furnizează date privind razele ionice ale lui Goldschmidt, Pauling, Ladd, Shannon şi Prewitt, legături termochimice, legături atomice, covalente, metalice, ale lui van der Waals, legături covalente multiple, stereochimia legăturilor covalente (orbitali hibrizi), distanţe interatomice, numărul izomerilor pentru compuşi complecşi.

În actuala ediţie a lucrării se remarcă efortul autorilor îndreptat spre modernizarea şi actualizarea datelor de utilizare curentă pentru chimist, precum şi recurgerea la sursele cele mai sigure. Acest lucru se observă în capitolul al V-lea „Simetrie şi stare solidă", cît şi în capitolul al VI-lea „Soluţii apoase— electrochimie — solvenţi neapoşi" care cuprinde 7 subcapitole, şi anume: *A* — Generalităţi; *B* — Acizi şi baze; *C* — Oxoreducere; *D* — Complecşi; *E* — Solubilitate, extracţie, schimbători de ioni; *F* — Electrochimie; *G* — Solvenţi neapoşi.

Un număr mare de date privind constantele fizice, chimice, termodinamice şi termochimice, precum şi solubilităţile, temperaturile de fierbere, entalpiile, entropia, capacităţile termice pentru elemente şi compuşii lor se găsesc în capitolele al VII-lea „Constante fizice ale substanţelor pure şi minerale", al VIII-lea „Constante termice, termochimice şi termodinamice" şi în capitolul al IX-lea „Unele constante fizice".

Ultimul capitol al lucrării, „Informaţii practice" prezintă densitatea apei şi a unor soluţii apoase, în funcţie de temperatură, concentraţiile aproximative ale unor soluţii comerciale de acizi şi baze, valori de *p*H, agenţi de uscare, amestecuri refrigerente, repere şi etaloane în analiza termică, termocuple, proprietăţile optice ale unor materiale care se utilizează în infraroşu, inhibitori de coroziune etc.

Autorii au elaborat un sistem de clasificare a datelor cu trimiteri bibliografice multiple, tabele şi un index detaliat. Cartea oferă tuturor utilizatorilor, cercetători, ingineri, studenţi şi cadre didactice o documentaţie modernă şi uşor de folosit, care poate înlocui cu succes, în majoritatea cazurilor, manualele clasice de fizică şi chimie.

DOINA BARBOS

STELIANA CREȚU
MARIANA COTAR
MARIETA BALCAN
MAGDALENA IONESCU

Proprietăți ale sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de cianamine

C.Z.: 547.551.42

Se prezintă proprietățile sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de cianamine: modificarea tensiunii superficiale în soluții apoase, concentrația critică micelară C_{cm}, conductibilitatea specifică a soluțiilor de tensidă, conductibilitatea electrică echivalentă, proprietăți de spumare. Se specifică faptul că substanțele sintetizate și studiate prezintă proprietăți tensioactive, tensiunea superficială are valori mai scăzute decît în cazul sărurilor cuaternare de alchil, trialchil amoniu. Tensidele manifestă efecte inhibitoare de coroziune în zona premicelară.

The article presents such properties of cyanamide based ammonium salts as: modification of surface tension in aqueous solutions, micellar critical concentration C_{cm}, specific conductivity of tenside solutions, equivalent electric conductivity and foaming properties. The substances studied and synthesized exhibit tenside properties — the surface tension is lower than in the case of quaternary salts of ammonia alkyl, trialkyl. The tensides inhibit corrosion in the premicellar area.

Представлены свойства четвертичных солей аммония на основе цианаминов, такие как: изменение поверхностного напряжения в водных растворах, критическая мицелярная концентрация C_{cm}, удельная проводимость растворов тенсида, эквивалентная электропроводность, пенообразование. Подчеркивается, что синтезированные и изученые вещества обладают поверхностно-активными свойствами; поверхностное напряжение имеет более низкое значение чем в случае четвертичных солей алкила, триалкиламония. Тенсиды проявляют коррозионо-ингибирующее действие в предмицелярной зоне.

În vederea lărgirii gamei de substanțe tensioactive cationice, au fost sintetizate săruri cuaternare de amoniu pe bază de cianamine, cu formula generală:

$$\left[R-CH_2\overset{+}{N}(CH_3)\,CH_2CH_2CN \right] Cl^-,$$
$$\qquad\qquad X$$

în care: R este radical alchil $C_{12}H_{25}$, naftenil cu $M = 184$, respectiv 368, corespunzător aminei naftenice din care provine; X este $-CH_2CH_2Cl$, CH_2COOH, $-CH_2COO(CH_2CH_2O)_nH$; n este corespunzător unor mase moleculare medii $\overline{M} = 200-600$ și au fost puse în evidență proprietățile tensioactive ale acestora și domeniile de concentrație optimă în legătură cu efectele inhibitoare de coroziune.

Această lucrare se referă la proprietățile tensioactive ale substanțelor de tipul sărurilor cuaternare de amoniu ale cianaminelor. Efectele inhibitoare de coroziune fac obiectul unei alte lucrări.

Dr. ing. STELIANA CREȚU și dr. chim. MAGDALENA IONESCU, Academia de Studii Economice — București.
Chim. MARIETA BALCAN, ICECHIM — București.
Ing. MARIANA COTAR, Combinatul Petrochimic — Rm. Vîlcea.

Partea experimentală

Proprietățile tensioactive ale sărurilor cuaternare de amoniu ale cianaminelor (nitrili) au fost puse în evidență prin studierea comportării acestora în soluții apoase, la diferite concentrații ale tensidei cationice respective. Soluțiile au fost preparate cu apă bidistilată și păstrate în baloane cu dop rodat timp de 1—2 ore, pentru atingerea echilibrului superficial, respectiv timp la care s-au obținut rezultate reproductibile.

Determinarea tensiunii superficiale s-a realizat prin metoda stalagmometrică și a greutății (volumului) picăturii, la temperatura de 25°C [1]. Rezultatele obținute prin cele două metode sînt reproductibile și comparabile.

Concentrația critică micelară C_{cm} a fost determinată din izotermele tensiunilor superficiale, precum și din variația conductibilității cu concentrația de tensidă [2, 5]. Valorile obținute pentru C_{cm} prin cele două metode sînt comparabile.

Variația conductibilității specifice cu concentrația de tensidă solubilizată în apă a fost determinată cu un conductometru de tip Radiometer CDM-3, pre-

văzut cu celulă de imersare cu electrozi platinați; constanta celulei fiind 0,316. Determinările de conductibilitate s-au efectuat în regim izoterm, la temperatura de 25°C.

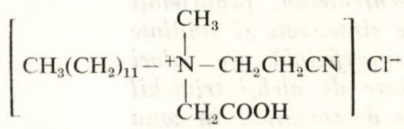
Proprietățile de spumare ale tensidelor considerate au fost determinate conform STAS 5774-68, respectiv: puterea de spumare, stabilirea spumei, desimea spumei.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale cu privire la determinarea proprietăților de utilizare a sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de cianamine sînt prezentate în tabelele 1—7 și, respectiv, în figurile 1—5.

Tabelul 1

DATE PENTRU CALCULAREA TENSIUNII SUPERFICIALE* A SOLUȚIILOR DE SARE CUATERNARĂ DE AMONIU CU FORMULA:



Nr. crt.	Conc. M	V_m, cm³	$\frac{r}{\sqrt[3]{V_m}}$	F	σ, dyn/cm
1	$2\cdot10^{-2}$	0,0525	1,255	0,236	25,89
2	10^{-2}	0,0525	1,255	0,236	25,89
3	$8\cdot10^{-3}$	0,0525	1,255	0,236	25,89
4	$6\cdot10^{-3}$	0,0525	1,255	0,236	25,89
5	$4\cdot10^{-3}$	0,0525	1,255	0,236	25,89
6	$2\cdot10^{-3}$	0,05	1,275	0,233	24,36
7	10^{-3}	0,0575	1,217	0,241	28,96
8	$8\cdot10^{-4}$	0,0612	1,192	0,244	31,24
9	$6\cdot10^{-4}$	0,0662	1,161	0,247	34,27
10	$4\cdot10^{-4}$	0,0725	1,127	0,251	38,03
11	$2\cdot10^{-4}$	0,0866	1,062	0,256	46,42

* Tensiunile superficiale determinate prin metoda volumului picăturii 1], s-au calculat cu formula:

$$\sigma = \frac{V_m \, g}{r} F,$$

în care:

V_m este volumul mediu al picăturilor;
$g = 981$ cm/s²;
$r = 0{,}47$ — raza capilarei;

$F = f\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V_m}}\right)$, factor de corecție;

$\Delta\rho$ — diferența de densitate dintre lichidul care formează picătura și mediul înconjurător.

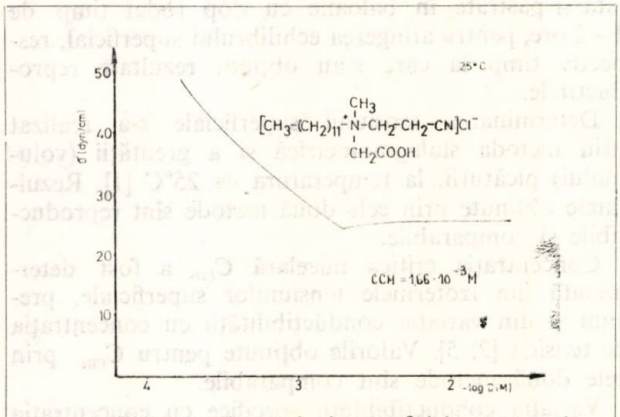


Fig. 1. Izoterma de tensiuni superficiale pentru clorură de dodecil, metil, cianoetil, acetat de amoniu.

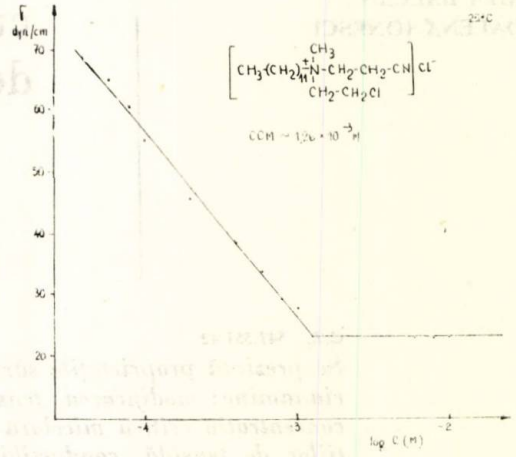


Fig. 2. Izoterma de tensiuni superficiale pentru clorură de dodecil, metil, cloretil-cianoetilamoniu.

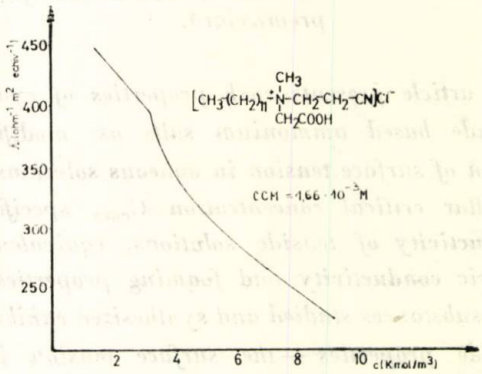
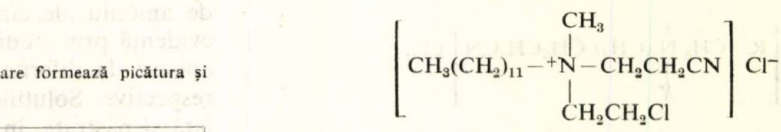


Fig. 3. Variația conductibilității specifice în funcție de concentrația de clorură de dodecil, metil, cianoetil, acetat de amoniu.

Tabelul 2

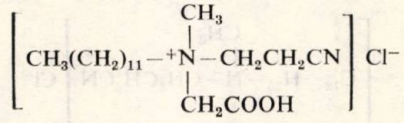
DATE PENTRU CALCULAREA TENSIUNII SUPERFICIALE A SOLUȚIILOR DE SARE CUATERNARĂ DE AMONIU CU FORMULA:



Nr. crt.	Conc., M	V_m, cm³	$\frac{r}{\sqrt[3]{V_m}}$	F	σ, dyn/cm
1	$8\cdot10^{-3}$	0,05	1,2757	0,2334	24,35
2	$6\cdot10^{-3}$	0,05	1,2757	0,2334	24,36
3	$4\cdot10^{-3}$	0,05	1,2757	0,2334	24,36
4	$2\cdot10^{-3}$	0,0487	1,287	0,2311	23,559
5	10^{-3}	0,0525	1,2552	0,2363	25,89
6	$8\cdot10^{-4}$	0,055	1,2358	0,2389	27,43
7	$6\cdot10^{-4}$	0,06	1,2005	0,2434	30,48
8	$4\cdot10^{-4}$	0,062	1,1875	0,2449	31,70
9	$2\cdot10^{-4}$	0,071	1,1350	0,2506	37,13
10	10^{-4}	0,08	1,0907	0,2546	42,513
11	$8\cdot10^{-5}$	0,08	1,0907	0,2546	42,513
12	$6\cdot10^{-5}$	0,079	1,0953	0,2542	41,92
13	$4\cdot10^{-5}$	0,08	1,0907	0,2546	42,513
14	$2\cdot10^{-5}$	0,08	1,0907	0,2546	42,513

Tabelul 3

VARIAȚIA CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR DE SARE CUATERNARĂ DE AMONIU CU FORMULA:



Nr. crt.	Conc. M	λ (S)	Λ, $ohm^{-1} \cdot m^{-1} \cdot mol^{-2}$ echiv.	$C \cdot 10^3$
1	$2 \cdot 10^{-2}$	—	—	—
2	10^{-2}	3300	$330 \cdot 10^6$	10
3	$8 \cdot 10^{-3}$	1850	$231 \cdot 10^6$	8,92
4	$6 \cdot 10^{-3}$	1460	$243 \cdot 10^6$	7,74
5	$4 \cdot 10^{-3}$	1120	$280 \cdot 10^6$	6,28
6	$2 \cdot 10^{-3}$	661	$330 \cdot 10^6$	4,46
7	10^{-3}	395	$395 \cdot 10^6$	3,14
8	$8 \cdot 10^{-4}$	325	$406 \cdot 10^6$	2,83
9	$6 \cdot 10^{-4}$	253	$420 \cdot 10^6$	2,44
10	$4 \cdot 10^{-4}$	173	$430 \cdot 10^6$	2
11	$2 \cdot 10^{-4}$	88	$440 \cdot 10^6$	1,41

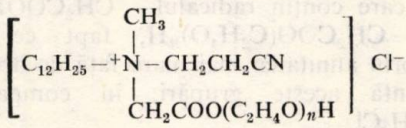
— conductibilitatea electrică echivalentă, calculată cu formula:

$$\Lambda = \frac{1000\ \lambda}{C}$$

în care:
C este concentrația soluției;
λ — conductibilitate specifică (S), determinată experimental.

Tabelul 4

DATE PENTRU CALCULAREA TENSIUNII SUPERFICIALE A SOLUȚIILOR DE SARE CUATERNARĂ DE AMONIU CU FORMULA:



Nr. crt.	Conc., M	V_m, cm^3	$\frac{r}{\sqrt[3]{V_m}}$	F	σ, dyn/cm
1	$8 \cdot 10^{-3}$	0,475	1,2977	0,2319	22,99
2	$6 \cdot 10^{-3}$	0,475	1,2977	0,2319	22,99
3	$4 \cdot 10^{-3}$	0,475	1,2977	0,2319	22,99
4	$2 \cdot 10^{-3}$	0,5	1,2757	0,2352	24,54
5	10^{-3}	0,55	1,2358	0,2407	27,632
6	$8 \cdot 10^{-4}$	0,575	1,2177	0,2430	29,17
7	$6 \cdot 10^{-4}$	0,65	1,169	0,2488	33,75
8	$4 \cdot 10^{-4}$	0,73	1,124	0,2533	38,6
9	$2 \cdot 10^{-4}$	0,85	1,0689	0,2531	45,78
10	10^{-4}	1,01	1,0992	0,262	55,24
11	$8 \cdot 10^{-5}$	1,1	0,9809	0,2635	60,5
12	$6 \cdot 10^{-5}$	1,18	0,9582	0,2645	65,14
13	$4 \cdot 10^{-5}$	1,25	0,9399	0,2651	69,17

Din analiza datelor experimentale, respectiv a variației tensiunii superficiale cu concentrația — izoterme de tensiuni superficiale (fig. 1—2), cît și a capacității de spumare (tabelele 5, 6, 7), rezultă faptul că sărurile cuaternare de amoniu ale cianaminelor prezintă proprietăți tensioactive.

Natura amfipatică a moleculei de sare cuaternară de amoniu datorată prezenței în cadrul aceleiași molecule a grupărilor hidrofobe și, respectiv, hidrofile, deci cu afinitate diferită față de mediul apos, conferă acestor substanțe proprietăți tensioactive și coloidale.

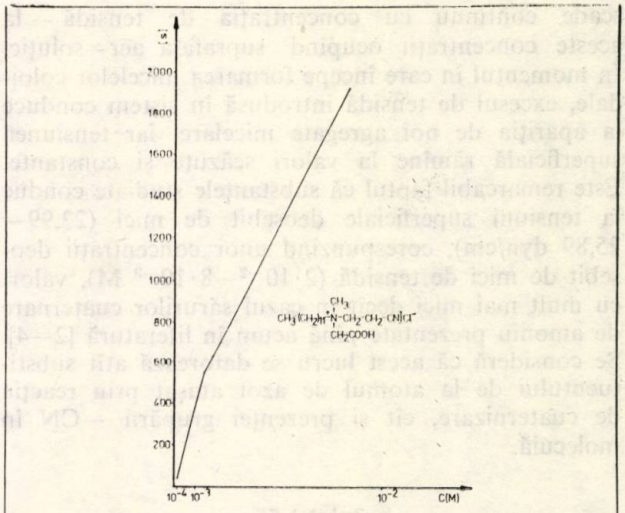


Fig. 4. Variația conductibilității electrice echivalente în funcție de concentrația de clorură de dodecil, metil, cianoetil, acetat de amoniu.

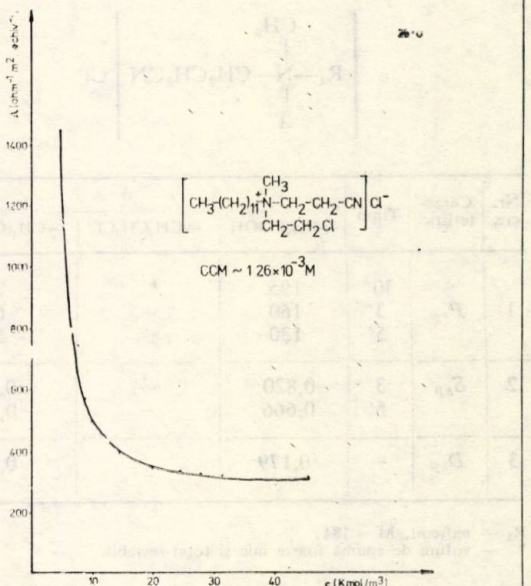


Fig. 5. Variația conductibilității electrice echivalente în funcție de concentrația de clorură de dodecil, metil, cloretil, cianoetilamoniu.

În soluții apoase, moleculele de sare cuaternară de amoniu, la concentrații mai mici decît C_{cm}, ocupă interfața, așezîndu-se într-un strat monomolecular cu radicalul (R) hidrofob perpendicular pe suprafață. La concentrații mai mari decît C_{cm}, se structurează micele coloidale, astfel încît grupele nepolare se strîng către interior, expulzînd apa dintre ele, iar grupele polare (hidrofile) se situează spre exterior, respectiv spre partea apoasă a mediului. Datorită acestor structuri, unele proprietăți, ca de exemplu, tensiunea superficială, conductibilitatea specifică și chiar efectele inhibitoare de coroziune, se modifică față de zona premicelară.

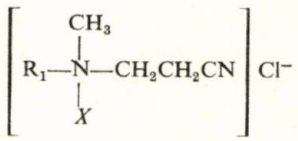
Concentrația critică micelară a fost determinată pentru fiecare tensidă studiată din izotermele de tensiuni superficiale (fig. 1, 2) și din curbele de variație a conductibilității specifice (fig. 3—5).

Din izotermele tensiunii superficiale se remarcă faptul că, în zona premicelară, tensiunea superficială

scade continuu cu concentrația de tensidă — la aceste concentrații ocupînd suprafața aer—soluție. În momentul în care începe formarea micelelor coloidale, excesul de tensidă introdusă în sistem conduce la apariția de noi agregate micelare, iar tensiunea superficială rămîne la valori scăzute și constante. Este remarcabil faptul că substanțele studiate conduc la tensiuni superficiale deosebit de mici (22,99—25,89 dyn/cm), corespunzînd unor concentrații deosebit de mici de tensidă ($2 \cdot 10^{-2}$—$8 \cdot 10^{-3}$ M), valori cu mult mai mici decît în cazul sărurilor cuaternare de amoniu prezentate pînă acum în literatură [2—4]. Se consideră că acest lucru se datorează atît substituentului de la atomul de azot atașat prin reacția de cuaternizare, cît și prezenței grupării —CN în moleculă.

Tabelul 5

CAPACITATEA DE SPUMARE A SĂRII CUATERNARE CU FORMULA:

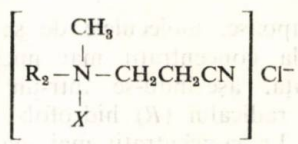


Nr. crt.	Caracteristici	Timp	X		
			$-CH_2COOH$	$-CH_2CH_2Cl$	$-CH_2(C_2H_4O)_nH$
1	P_{sp}	30″	195	*	70
		3′	160	—	60
		5′	130	—	50
2	S_{sp}	3′	0,820	—	0,857
		5′	0,666	—	0,714
3	D_{sp}	—	0,179	—	0,314

R_1 — naftenil, $\overline{M} = 184$;
* — volum de spumă foarte mic și total instabil.

Tabelul 6

CAPACITATEA DE SPUMARE A SĂRII CUATERNARE CU FORMULA:

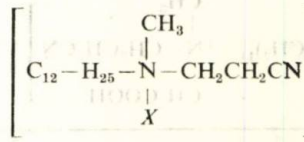


Nr. crt.	Caracteristici	Timp	X		
			$-CH_2COOH$	CH_2CH_2Cl	$-CH_2(C_2H_4O)_nH$
1	P_{sp}	30″	220	100	175
		3′	170	60	140
		5′	150	50	125
2	S_{sp}	3′	0,772	0,60	0,80
		5′	0,681	0,50	0,714
3	D_{sp}	—	0,318	0,200	0,314

R_2 — radical naftenil $\overline{M} = 368$.

Tabelul 7

CAPACITATEA DE SPUMARE A SĂRII CUATERNARE CU FORMULA:

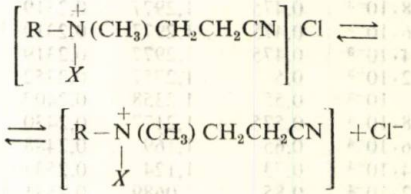


Nr. crt.	Caracteristici	Timp	X		
			$-CH_2COOH$	$-CH_2CH_2Cl$	$-CH_2(C_2H_4O)_nH$
1	P_{sp}	30″	345	225	230
		3′	325	170	220
		5′	310	145	210
2	S_{sp}	3′	0,9411	0,7555	0,956
		5′	0,9117	0,6444	0,913
3	D_{sp}	—	0,2318	0,3777	0,173

Radicalul atașat la atomul de azot cuaternar influențează valoarea C_{cm}, respectiv, în cazul radicalului $-CH_2COOH$, $C_{cm} = 1{,}66 \cdot 10^{-3}$ M, a radicalului $-CH_2CH_2Cl$, valoarea $C_{cm} = 1{,}26 \cdot 10^{-3}$ M și a radicalului $-CH_2COO(C_2H_4O)_nH$, valoarea $C_{cm} = 2 \cdot 10^{-3}$ M.

Comparînd valorile C_{cm} ale componenților analizați, valori rezultate prin măsurarea tensiunii superficiale, se remarcă o creștere a valorii C_{cm} la substanțele care conțin radicalul $-CH_2COOH$ și, respectiv, $-CH_2COO(C_2H_4O)_nH$, fapt ce se poate explica prin afinitatea mai mare față de apă pe care o prezintă aceste grupări, în comparație cu $-CH_2CH_2Cl$.

Prezența grupărilor ionice în molecula tensidelor cationice studiate, cît și faptul că acestea disociază în mediu apos:



oferă posibilitatea determinării C_{cm} și prin măsurarea conductibilității electrice, respectiv variația acesteia cu concentrația de tensidă (fig. 3—5).

Astfel, în curbele de variație a conductibilității electrice cu concentrația de sare cuaternară de amoniu a cianaminei (fig. 3—5) se remarcă o modificare bruscă a pantei, datorită comportării diferite a sistemului la apariția micelelor coloidale. La apariția micelelor coloidale, conductibilitatea specifică crește datorită prezenței unui număr mare de contraioni (Cl^-), care rămîn liberi în soluție prin formarea agregatelor micelare.

Din analiza proprietăților de spumare a tensidelor sintetizate (tabelele 5, 6, 7), rezultă că toate aceste substanțe spumează. Stabilitatea spumei și capacitatea de spumare sînt diferite, însă, în funcție de structura substanței.

Tensidele provenite de la alchil ($-C_{12}H_{25}$) cianamine (tabelul 5) prezintă o capacitate de spumare mai mare decît cele provenite de la cianaminele naftenice (tabelele 6, 7). În cazul sărurilor cuaternare de amoniu care conţin substituentul $-CH_2CH_2Cl$ la atomul de azot cuaternar, capacitatea de spumare este mai redusă, iar în cazul cianaminelor naftenice are valori foarte scăzute (tabelul 5). Substituentul $-CH_2(C_2H_4O)_nH$ de la atomul de azot, în cazul cianaminelor naftenice, determină o influenţă mai mare decît a radicalului (R_1, R_2), fapt subliniat de valori comparabile ale stabilităţii şi desimii spumei.

Concluzii

Din studiul asupra proprietăţilor tensioactive ale sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de cianamine rezultă următoarele:

— toate sărurile cuaternare de amoniu sintetizate şi studiate sînt substanţe tensioactive, modifică sensibil tensiunea superficială, dar în mod uşor diferenţiat, în funcţie de structură;

— tensiunea superficială prezintă valori mai scăzute, comparabil cu ale sărurilor cuaternare de amoniu menţionate în literatura de specialitate;

— tensidele prezintă conductibilitate ridicată, fapt care le poate recomanda drept agenţi antistatici;

— capacitatea de spumare, desimea spumei prezintă valori comparabile cu ale etaloanelor.

Bibliografie

1. MÂNDRU, I., CEACĂREANU, D. M., Chimia coloizilor şi suprafeţelor metode experimentale, Ed. Tehnica, Bucureşti, 1976, p. 265.
2. CREŢU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), 30, nr. 11, 1979, p. 1091.
3. CREŢU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), 30, nr. 12, 1979, p. 1207.
4. CREŢU, S., Industria Uşoară, 31, nr. 11, 1980, p. 505.
5. CHIFU, E., Chimie coloidală, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969, p. 320.

Intrat în redacţie: 5.X.1983.

recenzii

H. D. HOLLAND: **Chimia atmosferei şi oceanelor**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, 280 pag.

Atmosfera şi oceanele sînt părţi ale unui sistem chimic extrem de complicat. S-au făcut eforturi considerabile, în special în ultimii 30 de ani, pentru a se clarifica modul în care operează acest sistem şi de a stabili ecuaţiile diferenţiale care descriu transferul componenţilor majori şi minori între diferitele părţi ale acestuia şi care să facă posibilă o predicţie a răspunsului întregului sistem la schimbările diferiţilor parametri. Cartea recenzată prezintă, în esenţă, o sinteză a cunoştinţelor existente în acest domeniu, pînă în prezent.

În capitolul 1 se descriu unele dintre conceptele care s-au dovedit utile în descrierea comportării Pămîntului considerat sistem chimic. Sînt discutate noţiunile de rezervoare, părţi constituente ale sistemului chimic Pămînt, transferuri de materiale între rezervoare, timpi caracteristici de acumulare a diferitelor componente şi unele ecuaţii care exprimă variaţia cantităţii componentelor din rezervoare în funcţie de variaţia în timp a ratei intrării şi ieşirii pentru rezervoarele în regim nestabil cu şi fără reacţie inversă.

Capitolul al 2-lea tratează ciclul geochimic exogen. Este prezentată zona de contact dintre atmosferă şi suprafaţa continentelor ca zonă foarte activă din punct de vedere chimic, descriindu-se cele mai importante procese din apropierea suprafeţei Pămîntului. Este tratat fenomenul alterării chimice a mineralelor ca factor principal al ciclului geochimic prin reacţii de carbonatare — alterarea rocilor carbonatice şi a rocilor silicatate — şi principalele reacţii ce au loc în sistemul atmosferă — ocean — crustă, şi anume: oxidarea compuşilor carbonului, oxidarea sulfurilor, oxidarea fierului bivalent.

În capitolul al 3-lea sînt discutate raporturile dintre evaporare, precipitaţii şi scurgere şi amplitudinea variaţiilor acestora în trecut ca răspuns la schimbările climatice şi geografice. Sînt discutate o serie de date din literatura de specialitate privind valoarea totală a evaporării, cantitatea totală a precipitaţiilor, modul cum aceasta este influenţată de efectul ariei continentale şi al derivei continentelor şi toată complexitatea de factori care influenţează scurgerea fluvială de pe continente.

Pare probabil ca scurgerea anuală a apelor fluviale în oceane să fi variat în mod sensibil în timpul istoriei geologice. Capitolul următor se ocupă cu efectul acestei schimbări asupra fluxului anual de materii dizolvate adus de fluvii în oceane. O bună parte din acest capitol este dedicată definirii compoziţiei apei fluviale care se varsă în oceane, încercînd să se stabilească limite rezonabile ale variaţiei aportului acestora în timp. Sînt evidenţiate elementele care sînt de importanţă deosebită pentru evoluţia chimică a atmosferei şi a apei oceanice. Concentrarea constituenţilor majori în apa rîurilor este în raport invers proporţional cu scurgerea, astfel că variaţia cantităţii totale de solide dizolvate transportate în oceane anual este mai mică decît variaţia scurgerii propriu-zise. Relaţia dintre scurgere şi concentraţie nu este aceeaşi pentru toţi ionii majori din apa rîurilor, proporţia de constituenţi majori în apa rîurilor (considerată ca medie pe glob) este dependentă de valoarea mediei anuale a scurgerii prin rîuri.

În capitolul al 5-lea se analizează răspunsul oceanelor faţă de aportul actual al fluviilor şi al altor surse, se caută să se definească interacţiunea dintre intrările şi ieşirile din oceane şi se prezintă criterii pentru folosirea informaţiilor geologice în special la celor păstrate în rocile sedimentare pentru a înţelege istoria geologică a apei marine. Cea mai mare parte din consideraţiile prezentate în acest capitol sînt consacrate identificării mecanismelor de îndepărtare a celor mai importanţi cationi şi anioni, precum şi a particulelor neutre din apa marină. Relaţiile cantitative funcţionale dintre concentraţia de ioni a apei marine şi ritmul de eliminare a acestora din oceane sînt încă nesigure. Compoziţia apei marine a variat destul de puţin în ultimele 600 de milioane de ani şi sistemul ocean — atmosferă şi-a menţinut o stabilitate destul de bună faţă de forţele interne ale Pămîntului şi forţele externe (de origine solară).

Capitolul al 6-lea este consacrat atmosferei propriu-zise şi serveşte ca bază de discuţii asupra ciclurilor geochimice ale carbonului, azotului şi oxigenului care depind în mare măsură de compoziţia atmosferei şi de contactul acesteia cu pămîntul solid, cu oceanele şi cu spaţiul interplanetar. Ca rezervor, atmosfera este similară cu oceanele prin aceea că aproape toţi componenţii ei sînt reciclaţi în perioade de timp relativ scurte din punct de vedere geologic. Este analizată diversitatea proceselor care controlează presiunea parţială a multor constituenţi ai atmosferei.

Cea mai mare parte a datelor prezentate pe parcursul lucrării sînt sistematizate în tabele şi diagrame uşurînd astfel parcurgerea şi aprofundarea materialului. În acelaşi scop, la sfîrşitul fiecărui capitol este inclus un scurt rezumat sau sînt prezentate concluziile cele mai importante care se desprind din capitolul respectiv.

Bazată pe un bogat material bibliografic, cartea de faţă este o sursă importantă de informare pentru specialiştii din domeniul geologiei.

ELISABETA MARCU

IOAN RĂDOI
NICOLAE VASZILCSIN
OLTEA SERENGĂU

Obţinerea hidrochinonei din benzen pe cale electrochimică

C.Z.: 547.551.42

Se prezintă condiţiile de lucru pentru obţinerea hidrochinonei pe cale electrochimică pornind de la benzen. Se propune o schemă de proces pentru obţinerea soluţiei apoase de hidrochinonă şi se prezintă cîteva rezultate obţinute cu o instalaţie de laborator cu funcţionare continuă.

The paper presents the working conditions for the electrochemical preparation of hydroquinone starting from benzene. A working scheme for the preparation of an aqueous hidroquinone solution is proposed and some of the results obtained on a continuous laboratory instalation are presented.

В работе представлены рабочие условия получения гидрохинона электрохимическим путем исходя из бензола. Предлагается технологическая схема получения водного раствора гидрохинона и приводятся некоторые результаты, полученные на лабораторной установке непрерывного действия.

Hidrochinona este un important intermediar cu multiple întrebuinţări, mai ales, în industria chimică. Cantităţi mari sînt folosite la fabricarea antioxidanţilor în industria cauciucului, în industria produselor fotografice, a medicamentelor şi coloranţilor, în analize chimice etc.

Metoda clasică de fabricare a hidrochinonei prin oxidarea anilinei cu bioxid de mangan sau un alt oxidant şi apoi reducerea cu şpan de fier în mediu acid [1] sau cu sulfit sau hiposulfit [2] nu mai prezintă interes, mai ales ca urmare a numărului mare de faze pe care le implică şi a mediilor puternic corosive în care trebuie să se lucreze.

Dintre procedeele chimice de obţinere a hidrochinonei, prezintă avantaje cele ce pornesc de la fenol, prin reacţia de hidroxilare în prezenţa unor acizi potriviţi sau prin iradiere cu radiaţii ultraviolete [3, 4]. Astfel, prin procedeul Bayer, care foloseşte drept agent de hidroxilare acidul perpropionic, se obţin hidrochinonă şi pirocatechină [5]. Pe lîngă simplitatea procesului de hidroxilare, procedeul prezintă şi dezavantajul că din reacţie rezultă un amestec de hidrochinonă şi pirocatechină, care necesită o instalaţie foarte pretenţioasă pentru separare şi purificare.

La primă vedere simplu şi avantajos, un alt procedeu valorifică *p*-diizopropilbenzenul rezultat ca produs secundar la fabricarea fenolului din cumen. Prin oxidare se obţine dihidroperoxidul, care prin scindare cu acid sulfuric conduce la hidrochinonă şi acetonă [6]. Aparenţa de avantajos provine din faptul că procedeul valorifică un subprodus, dar multele şi complicatele faze pe care le implică pentru purificarea acestuia măresc mult valoarea de investiţie, precum şi consumurile energetice. Pe lîngă aceasta, în mediul final de reacţie hidrochinona se găseşte doar în concentraţie de circa 5% şi este însoţită de alţi produşi nedoriţi; ca urmare, separarea este şi anevoioasă şi consumatoare de energie.

În sfîrşit, un procedeu mai nou de obţinere a hidrochinonei porneşte de la *p*-xilen, prin a cărui clorurare rezultă 2,5-diclor-*p*-xilen. Produsul diclorurat, după distilare, este oxidat cu aer la acidul 2,5-diclortereftalic, care în continuare este decarboxilat prin încălzire cu o soluţie de hidroxid de sodiu, la 200°C. După acidularea amestecului de reacţie, se obţine hidrochinona [7].

În literatura de specialitate sînt descrise multe procedee chimice de obţinere a hidrochinonei, dar acestea, fie nu au depăşit faza de laborator, fie sînt complicate sau mari consumatoare de energie.

În ultimul timp, odată cu depăşirea stadiului de laborator de către o serie de sinteze electrochimice de produse organice, s-a acordat o tot mai mare atenţie şi procedeului electrochimic de obţinere a hidrochinonei. În principiu, procedeul constă în oxidarea benzenului la *p*-benzochinonă, urmată de reducerea catodică a acesteia la hidrochinonă. Cum reducerea chinonei nu pune probleme deosebite, procedeul electrochimic de obţinere a hidrochinonei pornind de la benzen este condiţionat, de fapt, de faza de oxidare a benzenului la chinonă. Oxidarea directă a benzenului are loc la un potenţial foarte pozitiv şi, ca urmare, apar probleme atît în legătură cu electrolitul-suport, cît şi cu materialul anodic şi randamentul cu care decurge reacţia de oxidare.

Prof. dr. ing. IOAN RĂDOI, Institutul Politehnic „Traian Vuia"—Timişoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. NICOLAE VASZILCSIN şi ing. OLTEA SERENGĂU, ICECHIM — Bucureşti, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică. Laboratorul din Timişoara.

Despre un electrolit-suport pe bază de substanțe organice, în care benzenul să fie solubil, nu poate fi vorba, datorită instabilității în condiții atît de drastice de oxidare. Ca urmare, rămîne ca singură variantă de lucru emulsionarea benzenului în soluția apoasă a unui electrolit potrivit. Odată cu introducerea apei, pe de o parte, apare posibilitatea degajării concomitente a oxigenului, iar pe de altă parte se exclude posibilitatea folosirii unui mediu alcalin sau neutru, în care caz oxigenul s-ar degaja la potențial puțin negativ, excluzînd posibilitatea oxidării benzenului. Obligativitatea de a lucra în mediu acid impune și materialul anodic. Astfel, excluzînd metalele nobile ca fiind scumpe, magnetita ca dificil de prelucrat și grafitul ca avînd un suprapotențial relativ mic pentru oxigen, rămîne posibilitatea de utilizare a plumbului (respectiv a bioxidului de plumb) ca material anodic. Evident, drept mediu se impune soluția de acid sulfuric.

Ca și în general, în situații asemănătoare, oxidarea se poate face fie indirect, cu agent oxidant generat anodic, fie direct pe anod. Din prima categorie a fost propusă oxidarea benzenului cu ioni de argint generați anodic în mediu de acid azotic [8] sau cu ioni de vanadiu (V) [9]. În aceeași categorie se înscrie și propunerea de oxidare indirectă a unor compuși funcționali ai benzenului, ca, de exemplu, a anilinei, în mediu de acid sulfuric, cu Mn (III) generat anodic, pe anod din bioxid de plumb. Pentru acest procedeu au fost raportate randamente de oxidare de 35,6% [10].

Necesitatea introducerii în mediul de reacție a unei substanțe oxidante, cu care ocazie procesul tehnologic ulterior se complică, a făcut ca cercetătorii să-și îndrepte eforturile, în special, spre oxidarea anodică directă a benzenului.

Cu toate că pentru acest proces au mai fost propuse și alte materiale pentru anozi, ca, de exemplu, titanul, a cărui suprafață a fost activată ca în cazul anozilor folosiți în industria clorului [11], pe baza considerațiilor expuse, majoritatea autorilor folosesc bioxidul de plumb drept material anodic.

O l o m a n, de exemplu, folosind un anod sub formă de granule din plumb, la o densitate de curent de 40—200 A/m² (secțiune anodică) și o soluție apoasă de 100—400 kg H_2SO_4/m³, obține randamente între 39 și 53% [12]. Alți autori, folosind emulgatori pentru benzen în soluție apoasă de acid sulfuric, obțin tot cu anozi din bioxid de plumb, la densități de curent de 500 A/m², randamente de oxidare de 45—47% [13]. În 1973, a fost brevetat un asemenea procedeu, care propune o soluție de 50—250 kg H_2SO_4/m³ și o densitate de curent de 500—3000 A/m² [14]. Rezultate obținute prin același procedeu într-o instalație-pilot cu o capacitate de 4 kg hidrochinonă/zi au fost publicate și de alți autori [15]. S-a lucrat la o densitate anodică de curent de $4 \cdot 100$ A/m², cele mai bune randamente raportate fiind de 40%.

Reducerea catodică, în continuare, a chinonei dizolvată în benzen, care este emulsionat în soluție de acid sulfuric, nu pune probleme speciale, putînd decurge în condiții corespunzătoare și cu randamente de 100% [16].

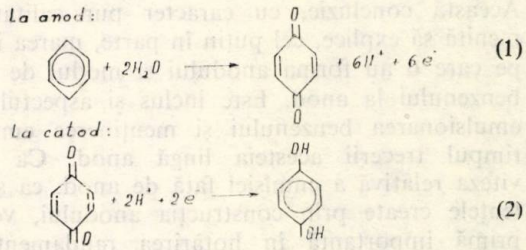
Interesul deosebit arătat procedeului electrochimic de obținere a hidrochinonei din benzen este justificat, pe lîngă cele ce se pot desprinde din succintele exemple prezentate, mai ales referitcare la simplitatea procedeului, și de calcule referitcare la consumul global de energie pe unitatea de produs. Astfel, s-a arătat că pentru obținerea unei tone de hidrochinonă prin procedeul chimic, pornind de la benzen via anilină, sînt necesari în total 69 900 kWh, față de numai 43 950 kWh, în cazul procedeului electrochimic [17].

Din cele expuse se poate desprinde concluzia că procedeul electrochimic de obținere a hidrochinonei pornind de la benzen este competitiv, mai ales datorită simplității procesului tehnologic, unui efort de investiție mai mic și unui consum energetic global mai mic pe unitate de produs.

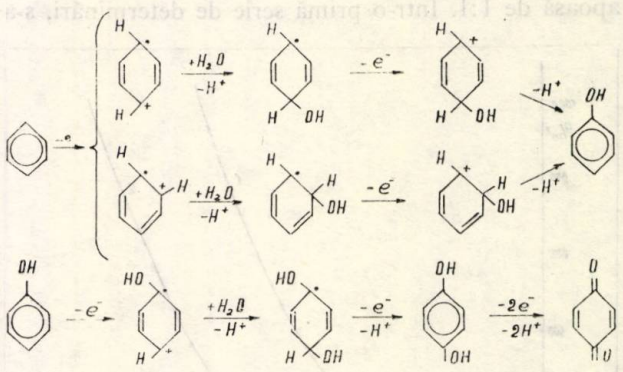
La cercetarea atentă a literaturii frapează, însă, foarte marea diferență dintre parametrii de lucru propuși de diverși autori și rezultatele raportate ca fiind obținute. Astfel, sînt propuse densități anodice de curent de 40 pînă la 4000 A/m², iar randamentele obținute variază și ele în limite foarte largi.

Reacții de electrod

Reacțiile de electrod implicate în procesul electrochimic de obținere a hidrochinonei pornind de la benzen sînt următoarele:



Mecanismul de reacție imaginat pentru oxidarea anodică a benzenului presupune că intermediar se formează hidrochinonă, care în condițiile oxidante de la anod, trece în *p*-benzochinonă [15]:



Cantități mici de benzen sînt degradate pînă la acid maleic și bioxid de carbon, conform reacțiilor [9]:

$$C_6H_6 + 8H_2O \longrightarrow C_4H_4O_4 + 2CO_2 + 18H^+ + 18e^- \quad (3)$$

$$C_4H_4O_4 + 4H_2O \longrightarrow 4CO_2 + 12H^+ + 12e^- \quad (4)$$

Concomitent cu oxidarea benzenului, la anod are loc și descărcarea oxigenului:

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (5)$$

După cum se observă din reacţiile (1) şi (2), în procesul anodic, pentru oxidarea unei molecule de benzen sînt cedaţi 6 electroni, iar în procesul catodic, pentru reducerea unei molecule de chinonă sînt necesari doar 2 electroni. Diferenţa este consumată pentru descărcarea catodică a hidrogenului, conform reacţiei:

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \qquad (6)$$

Descărcarea hidrogenului este practic singura reacţie secundară care însoţeşte reducerea chinonei la hidrochinonă. Hidrogenul care rezultă, fiind de puritate avansată, poate fi folosit în diferite scopuri. Acest element nu poate fi omis într-o analiză economică riguroasă a procedeului.

Determinări experimentale

Trasarea curbelor de polarizare anodică a fost executată în soluţie apoasă de 100 kg acid sulfuric/m³, pe anod din bioxid de plumb, fără (2) şi cu benzen emulsionat (1). Din curbele de polarizare rezultă că, în condiţii de agitare intensă, aşa cum s-a lucrat, randamentele de curent mari la oxidarea anodică a benzenului se pot obţine doar la densităţi de curent mici, fără importanţă practică. La densităţi de curent cu importanţă practică, de exemplu 1000 A/m², randamentul de curent poate fi sub 70%, chiar şi în condiţii de acces relativ bun al benzenului la anod. Această concluzie, cu caracter pur calitativ, este menită să explice, cel puţin în parte, marea influenţă pe care o au forma anodului şi modul de acces al benzenului la anod. Este inclus şi aspectul privind emulsionarea benzenului şi menţinerea emulsiei în timpul trecerii acesteia lîngă anod. Ca urmare, viteza relativă a emulsiei faţă de anod, ca şi turbulenţele create prin construcţia anodului, vor fi de primă importanţă în hotărîrea randamentului de oxidare electrochimică a benzenului.

Pentru stabilirea randamentului de curent la oxidarea anodică a benzenului emulsionat într-o soluţie apoasă ce conţinea 100 kg H_2SO_4/m³, s-a lucrat cu anozi din bioxid de plumb şi la raportul benzen—fază apoasă de 1:1. Într-o primă serie de determinări, s-a

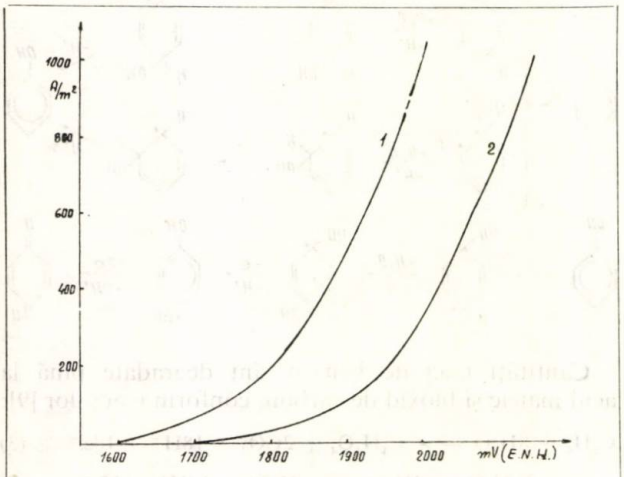


Fig. 1. Curbele de polarizare anodică pentru cazul unei soluţii de acid sulfuric pe anod din bioxid de plumb (*2*) şi pentru cazul unei emulsii de benzen în soluţie de acid sulfuric (*1*), pe anod din bioxid de plumb.

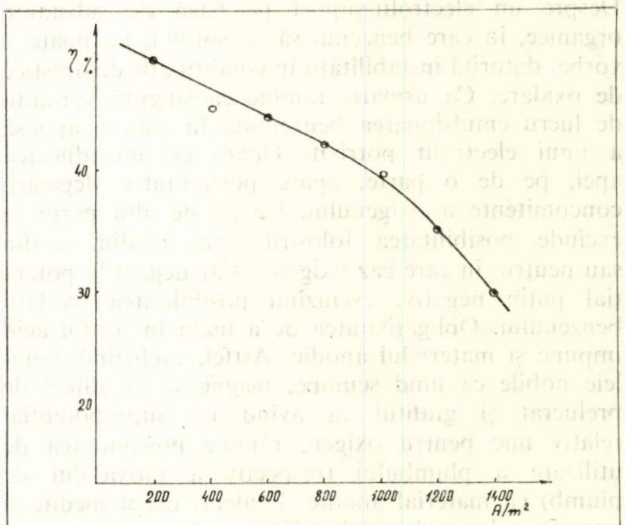


Fig. 2. Dependenţa radamentului de curent de densitatea de curent anodică la oxidarea benzenului pe anod din bioxid de plumb.

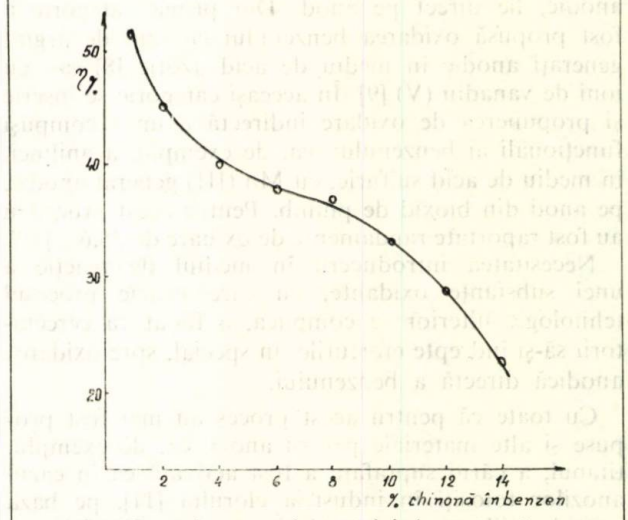


Fig. 3. Dependenţa randamentului de curent de concentraţia chinonei în benzen, la oxidarea anodică a benzenului pe anod din bioxid de plumb.

ales un raport mare între volumul emulsiei şi suprafaţa anodului şi s-au asigurat condiţii bune de acces al emulsiei la anod. Cîteva rezultate experimentale asupra variaţiei randamentului anodic de oxidare a benzenului în funcţie de densitatea de curent (fig. 2) şi de concentraţia chinonei în faza organică (fig. 3) sînt prezentate în continuare. Aşa cum era de aşteptat, randamentul de curent scade odată cu creşterea densităţii de curent, dar rămîne posibil de luat în considerare chiar şi la densităţi de curent de peste 1000 A/m². Scăderea randamentului odată cu creşterea concentraţiei chinonei în benzen, aşa cum se vede în graficul din figura 3, obligă la lucrul cu soluţii relativ diluate. Aceasta, însă, nu este un dezavantaj prea mare, întrucît faza organică se separă uşor de faza apoasă, iar în continuare, la reducere, hidrochinona este solubilă în faza apoasă, concentrîndu-se acolo, şi practic insolubilă în benzen. Ca urmare, singurul neajuns pe care îl implică lucrul cu soluţii relativ diluate de chinonă în benzen constă în necesitatea vehiculării unei cantităţi mari de lichide, proces care nu implică cheltuieli prea mari.

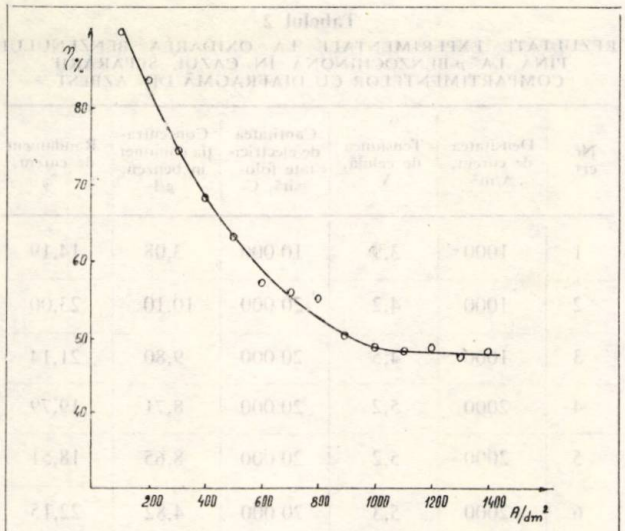


Fig. 4. Dependența randamentului de curent de densitatea catodică de curent la reducerea *p*-benzochinonei pe catod din plumb.

Randamentul de curent la reducerea catodică a chinonei, lucrînd cu catod de plumb și emulsie de benzen ce conține chinonă, în funcție de densitatea de curent catodică, este prezentat în figura 4.

Condițiile de lucru au fost asemănătoare cu cele expuse, iar conținutul în chinonă al fazei organice a fost între 4 și 14 g/l, fără o influență semnificativă asupra randamentului de reducere.

Hidrochinona care rezultă în procesul catodic este incomparabil mai solubilă în faza apoasă decît în cea organică (spre deosebire de chinonă) și, ca urmare, se acumulează în soluția apoasă de acid sulfuric.

Schemă de proces tehnologic și determinări în proces continuu

Dată fiind puternica influență previzibilă a construcției electrolizorului și a modului de acces al benzenului la anod, este importantă verificarea parametrilor de lucru într-un proces continuu și cu o construcție adecvată a electrolizorului. În acest scop, a fost concepută o schemă de proces continuu, care este prezentată în figura 5 și cu care s-a lucrat în continuare.

Electrolizorul *1*, cu o sarcină de 2—20 A, este alimentat în spațiul anodic și, respectiv, catodic cu pompele *2* și *3* cu emulsie de benzen și, respectiv, benzen cu conținut de chinonă. Emulsia de benzen în soluție de acid sulfuric este obținută în vasul *4*, prin amestecarea benzenului din rezervorul *5* și a soluției de acid sulfuric din *6*, prin intermediul unui sistem potrivit de dozare *7*. Din compartimentul anodic, emulsia este trecută în răcitorul *8*, apoi, pentru refacerea emulsionării, în vasul *9* și, în continuare, după o recirculare potrivită, pînă la concentrația dorită în chinonă (nefigurat în figura 4), se trece în compartimentul catodic, pentru reducere. Din compartimentul catodic, emulsia se trece în separatorul *10*, pentru recuperarea benzenului, care se reintroduce în circuit, și pentru recoltarea soluției apoase de acid sulfuric, ce conține și 7—10% hidrochinonă. Această soluție este trimisă în continuare la prelucrare, pentru separarea hidrochinonei. Gazele care ies din electrolizor sînt trecute în coloanele *11* și, respectiv, *12* stropite cu apă, în care se reține și benzenul antrenat. Benzenul este reintrodus în circuit prin intermediul utilajului *13*. Apa de răcire a coloanelor este vehiculată cu ajutorul pompei *14*.

Separarea spațiului anodic de cel catodic a fost făcută, într-o serie de determinări, cu o diafragmă din azbest, iar în altă serie, cu membrană schimbătoare de ioni de tip „Nafion". În cazul folosirii diafragmei din azbest, aceasta funcționează parțial ca o diafragmă filtrantă și, ca urmare, trebuie luate măsuri în ceea ce privește circulația fluidelor.

Caracteristicile diafragmei influențează nu numai randamentul în curent prin gradul de filtrare pe care îl permite, dar și consumul global de energie pentru electroliză, prin rezistența pe care o introduce. De aceea, este preferabil un grad de filtrare mai mare,

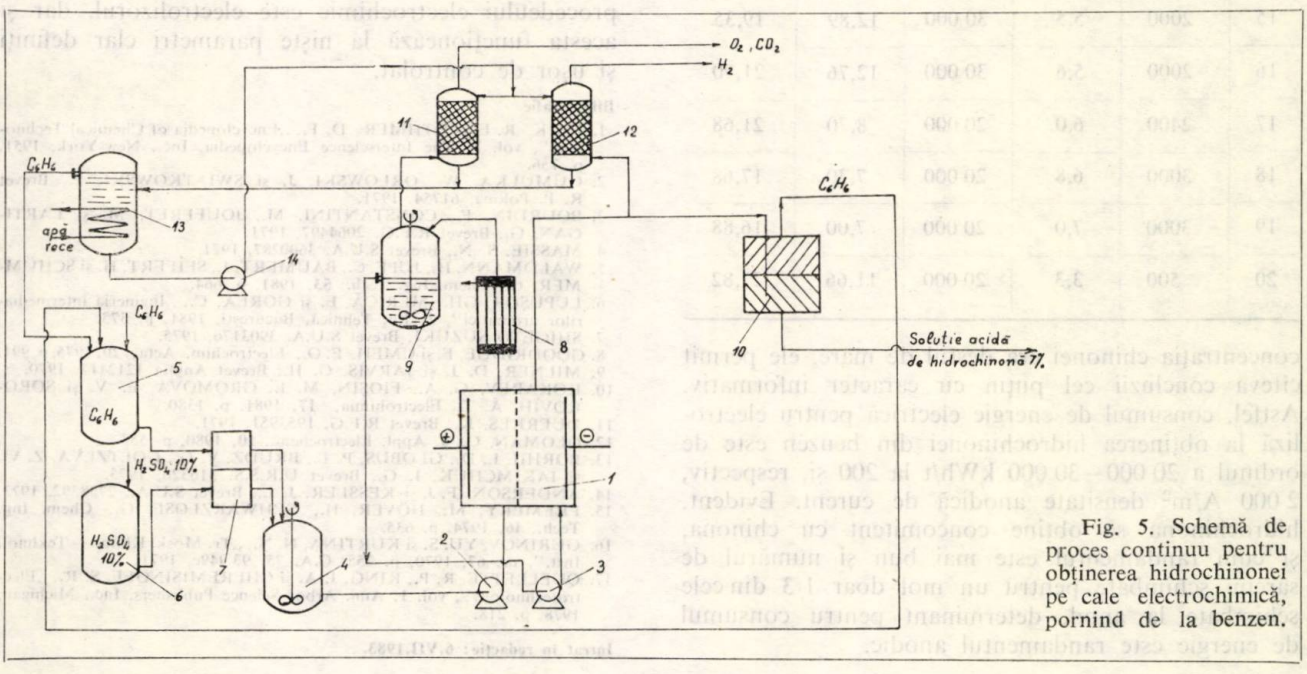


Fig. 5. Schemă de proces continuu pentru obținerea hidrochinonei pe cale electrochimică, pornind de la benzen.

cu luarea măsurilor corespunzătoare în ceea ce privește fluxul reactanților, decît o rezistență ohmică prea mare.

Unele dintre rezultatele obținute la oxidarea benzenului cu membrană schimbătoare sînt prezentate în tabelul 1 și cele cu diafragmă din azbest în tabelul 2. Deși valorile prezentate în tabele sînt dintre cele mai puțin bune, obținute fără măsuri deosebite în privința accesului substanței la anod și în condițiile în care

Tabelul 1

REZULTATE EXPERIMENTALE LA OXIDAREA BENZENULUI PÎNĂ LA *p*-BENZOCHINONĂ, ÎN CAZUL SEPARĂRII COMPARTIMENTELOR CU MEMBRANĂ SCHIMBĂTOARE DE IONI

Nr. crt.	Densitatea de curent, A/m²	Tensiunea pe celulă, V	Cantitatea de electricitate folosită, C	Concentrația chinonei în benzen, g/l	Randamentul de curent, %
1	200	2,8	10 000	6,68	25,13
2	200	3,0	20 000	12,30	23,00
3	400	3,2	20 000	10,80	23,16
4	400	3,3	30 000	12,87	24,15
5	400	3,5	20 000	13,19	22,10
6	800	5,4	20 000	11,25	24,73
7	800	5,5	20 000	10,73	22,70
8	800	4,9	20 000	10,87	23,81
9	1000	5,1	20 000	8,96	21,60
10	1200	5,3	20 000	9,50	23,14
11	1200	5,3	20 000	10,84	26,12
12	1600	5,2	20 000	9,07	23,83
13	1600	4,8	20 000	9,05	23,04
14	2000	5,8	20 000	8,83	21,31
15	2000	5,5	30 000	12,89	19,35
16	2000	5,6	30 000	12,76	21,90
17	2400	6,0	20 000	8,70	21,68
18	3000	6,8	20 000	7,30	17,68
19	3000	7,0	20 000	7,00	16,88
20	500	3,3	20 000	11,66	27,82

concentrația chinonei era destul de mare, ele permit cîteva concluzii cel puțin cu caracter informativ. Astfel, consumul de energie electrică pentru electroliză la obținerea hidrochinonei din benzen este de ordinul a 20 000—30 000 kWh/t la 200 și, respectiv, 2 000 A/m² densitate anodică de curent. Evident, hidrochinona se obține concomitent cu chinona, și cum randamentul este mai bun și numărul de sarcini schimbate pentru un mol doar 1/3 din cele schimbate la anod, determinant pentru consumul de energie este randamentul anodic.

Tabelul 2

REZULTATE EXPERIMENTALE LA OXIDAREA BENZENULUI PÎNĂ LA *p*-BENZOCHINONĂ ÎN CAZUL SEPARĂRII COMPARTIMENTELOR CU DIAFRAGMĂ DIN AZBEST

Nr. crt.	Densitatea de curent, A/m²	Tensiunea de celulă, V	Cantitatea de electricitate folosită, C	Concentrația chinonei în benzen, g/l	Randament de curent, %
1	1000	3,9	10 000	3,08	14,19
2	1000	4,2	20 000	10,10	23,00
3	1000	4,5	20 000	9,80	21,14
4	2000	5,2	20 000	8,71	19,79
5	2000	5,2	20 000	8,65	18,51
6	2000	5,3	20 000	4,82	22,15
7	3000	7,1	20 000	8,23	18,45
8	3000	7,0	20 000	7,60	16,48
9	3000	7,2	20 000	7,11	12,38

Deși randamentul anodic este mai mic în cazul folosirii diafragmei din azbest decît în cazul folosirii membranei schimbătoare de ioni, consumul de energie pentru electroliză este aproximativ același, datorită faptului că și tensiunea de lucru este mai mică, în cazul diafragmei. Cum consumul de energie în restul operațiilor pînă la obținerea soluției apoase de hidrochinonă este mic și se datorește doar vehiculării fluidelor, se poate ajunge la următoarea concluzie: consumul global de energie poate ajunge cel mult la valorile semnalate în literatură, de 40 000—45 000 kWh/t hidrochinonă. De asemenea, se poate aprecia, din simplitatea schemei de lucru prezentat în figura 5, că investiția pentru realizarea unei instalații de obținere a hidrochinonei este mică în comparație cu procedeele chimice, care implică etape multe și complicate. Singurul utilaj mai pretențios în schema procedeului electrochimic este electrolizorul, dar și acesta funcționează la niște parametri clar definiți și ușor de controlat.

Bibliografie

1. KIRK, R. E. și OTHMER, D. F., „Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 7, The Interscience Encyclopedia, Inc., New-York, 1951, p. 756.
2. GUMULKA, W., ORLOWSKI, J. și SWIATKOWSKI, P., Brevet R. P. Polonă, 61754, 1971.
3. BOURDIN, F., CONSTANTINI, M., JOUFFRET, M. și LARTIGAN, G., Brevet R.F.G. 2064497, 1971.
4. MASSIE, S. N., Brevet S.U.A. 3600287, 1971.
5. WALDMANN, H., JUPE, C., BAUMERT, J., SEIFERT, H. și SCHÜMMER, G., Chem. Ing. Tech., **53**, 1981, p. 664.
6. LUPUȘOR, GH., MERICĂ, E. și GOREA, C., „Ingineria intermediarilor aromatici", **2**, Ed. Tehnică, București, 1981, p. 373.
7. SHIGETO SUZUKI, Brevet S.U.A. 3903176, 1975.
8. GOODRIDGE, F. și UMEH, E. O., Electrochim. Acta, **20**, 1975, p. 991.
9. MILNER, D. J. și JARVIS, G. H., Brevet Anglia 1212417, 1970.
10. KOKAREV, G. A., FIOȘIN, M. I., GROMOVA, E. V. și SOROKOVÎH, A. T., Electrohimia, **17**, 1981, p. 1380.
11. DUERKES, K., Brevet R.F.G. 1953951, 1971.
12. OLOMAN, C., J. Appl. Electrochem., **10**, 1980, p. 553.
13. BORHII, L. D., GLOBUS, P. L., BRUDZ, V. G., GOLTZEVA, Z. V., și IAKIMCHUK, I. G., Brevet U.R.S.S. 316326, 1973.
14. ANDERSON, F. J. și KESSLER, J. L., Brevet S.U.A., 2758392, 1973.
15. FREMERY, M., HÖVER, H., SCHWARZLOSE, G., Chem. Ing. Tech., **46**, 1974, p. 635.
16. GURINOV, YU. S. și KURTINA, N. N., „Tr. Mosk. Khim. — Tekhnol. Inst.", nr. 67, 1970, p. 255, C.A. 75, 93 949c, 1971.
17. QUELLETTE, R. P., KING, J. A. și CHEREMISINOFF, S. R., „Electrotechnology", vol. 1, Ann. Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, 1978, p. 218.

Intrat în redacție: 6.VII.1983.

VASILE COCHECI
CORNELIU CRAIU
NICOLAE PRISTAVU

Aspecte ecofiziologice ale procesului de degradare anaerobă a substanţelor organice

C.Z.: 577.15

Articolul prezintă căile metabolice de degradare a substanţelor organice în fermentarea anaerobă şi microorganismele implicate în acest proces. Se arată, de asemenea, că toate bacteriile metanogene posedă coenzima F_{420} (Factorul 420) care catalizează şi transportul de hidrogen în metanogeneză.

The paper refers to the metabolic pathways of organic matter degradation during anaerobic fermentation and to the microorganisms that are implied in this process. It is also shown that all methanebacteriums have F_{420} (Factor 420) coenzime, that can catalyse the hydrogen transport in methanegenesis.

Настоящая статья касается метаболических путей деградации органических веществ в анаэробной ферментации и микроорганизмов, участвующих в этом процессе. Указывается также, что метаногенные бактерии обладают коэнзимами F_{420} (Фактор 420) которые, кроме всего прочего, катализируют и транспорт водорода в метаногенезисе.

1. Reacţii biochimice în degradarea anaerobă

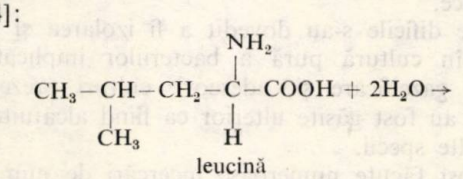
În cea mai mare parte, substanţele organice naturale, precum şi o serie de compuşi organici sintetici pot fi fermentaţi sau digeraţi anaerob.

Atunci cînd procesul este dus pînă la capăt, produşii finali sînt de obicei metan, dioxid de carbon, urme de azot, hidrocarburi şi hidrogen sulfurat.

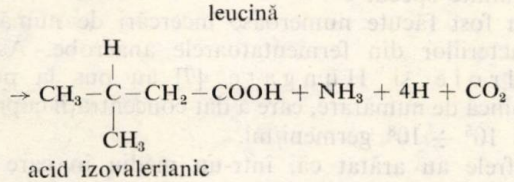
La biodegradarea substanţelor organice participă atît bacterii acidoformatoare, cît şi bacterii metanogene. În apele reziduale şi în nămolurile biologice cele mai importante substanţe care constituie substratul de dezvoltare a acestor bacterii sînt hidraţii de carbon, lipidele şi proteinele.

În decursul fazei acidoformatoare, principalii acizi organici identificaţi au fost următorii: acid formic, acetic, propionic, valerianic, caproic, izovalerianic, butiric, izobutiric etc.

Acizii organici se pot forma prin descompunerea aminoacizilor existenţi în substrat, conform reacţiilor [4]:

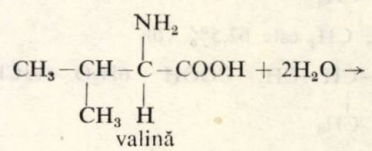


leucină

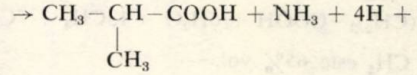


acid izovalerianic

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timişoara.
Ing. CORNELIU CRAIU şi dr. biol. NICOLAE PRISTAVU, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — Bucureşti.



valină



acid izobutiric

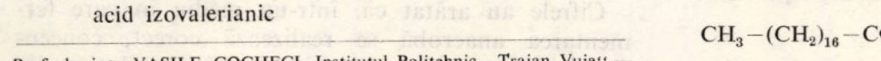
Şi în cazul descompunerii lipidelor, pot rezulta acizi organici. În acest caz, prima etapă este hidroliza în glicerină şi acizi graşi cu catenă lungă (stearic, palmitic, oleic). Glicerina este apoi transformată în acid piruvic, din care rezultă acizii volatili.

Acidul piruvic joacă un rol intermediar foarte important atît în degradarea hidraţilor de carbon (glucoza, celuloza etc.), cît şi a aminoacizilor şi lipidelor.

În paralel cu acizii apar, de asemenea, alcooli, aldehide şi cetone, dar care prezintă o importanţă secundară în proces.

Acizii graşi cu catenă lungă sînt degradaţi prin β-oxidare în acid acetic, CO_2 şi CH_4. Această degradare a fost pusă în evidenţă de Jeris şi Mc Carty [2], pornindu-se de la acidul palmitic şi octanoic — marcaţi cu carbon radioactiv (^{14}C).

Acizii graşi se descompun în acid acetic şi hidrogen după reacţia:



Este posibil ca acidul acetic să se sintetizeze plecînd şi de la CO_2 şi H_2, sub acţiunea unor bacterii (*Clostri-*

dium, Acetobacterium). Astfel, sub acțiunea bacteriei *Clostridium aceticum* [11] are loc următoarea reacție:

$$2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3-COOH + 2H_2O$$

Această reacție este de mare importanță în viitor pentru biochimie.

În timpul fazei de gazeificare, se pare că reacția de bază după care se transformă acidul acetic, însă sub acțiunea altor microorganisme specializate *(Methanobacterium solingenii)*, este următoarea:

$$CH_3-COOH \rightarrow CO_2 + CH_4$$

Trecerea la acid acetic se poate realiza pornind și de la alți acizi. Această trecere se face sub acțiunea altui grup de microorganisme, printre care se află și reprezentanți ai grupului Methanosarcina.

Reacțiile totale ale acizilor superiori sub acțiunea enzimatică a microorganismelor se pot scrie astfel:

a) $CH_3-COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$,

în care CH_4 este 50% vol.

b) $4CH_3-CH_2-COOH + 2H_2O \rightarrow 7CH_4 + 5CO_2$,

în care CH_4 este 58,3% vol.

c) $2CH_3-CH_2-CH_2-COOH + 2H_2O \rightarrow 5CH_4 + 3CO_2$,

în care CH_4 este 62,5% vol.

d) $2CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH + 2H_2O \rightarrow 5CH_4 + 3CO_2$,

în care CH_4 este 62,5% vol.

e) $4CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2-COOH + 6H_2O \rightarrow 13CH_4 + 7CO_2$,

în care CH_4 este 65% vol.

f) $4CH_3-(CH_2)_3-COOH + 6H_2O \rightarrow 13CH_4 + 7CO_2$,

în care CH_4 este 65% vol.

g) $CH_3-(CH_2)_4COOH + 2H_2O \rightarrow 4CH_4 + 2CO_2$,

în care CH_4 este 66% vol.

Din aceste ecuații rezultă două aspecte:

1. Cu cît crește masa moleculară a acidului, cu atît crește procentul de metan.

2. Concentrația teoretică a gazului metan în biometanul de fermentare anaerobă este de maximum 66% și minimum 50%.

Analizele biometanului rezultat din fermentarea anaerobă arată că au rezultat concentrații în metan de circa 70%, ceea ce atestă existența și a altor reacții, cum ar fi:

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Reacția poate fi catalizată și de către coenzima F_{420} [6, 9, 14].

În această reacție, CO_2 poate proveni de la ionii de HCO_3^- prezenți [2]. Reacția are loc numai în cazul în care potențialul este sub 300 mV.

Van Niel [8] propune o ecuație generalizată de formare a metanului, asociind două tipuri de reacții:

$$4H_2A \rightarrow 4A + 8H$$

$$CO_2 + 8H \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

unde H_2A este un compus organic susceptibil de a fi oxidat cliberîndu-se electroni. De exemplu, un alcool primar poate fi transformat pe următoarea cale:

$$2R - CH_2OH + 2H_2O \rightarrow 2R - COOH + 8H$$

$$CO_2 + 8H \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Prima reacție a acestei căi se realizează cu bacterii acidofile, iar cea de-a doua de către o specie de bacterii metanogene, care trăiesc mai mult sau mai puțin în simbioză.

Posibilitatea acestor reacții este justificată și de faptul că în compoziția biometanului conținutul de CH_4 ajunge la 70%, iar conținutul de CO_2 nu depășește decît în perioada de amorsare 32%.

2. Aspecte ecologice ale biodegradabilității anaerobe

Toerien și Hattingh [12], Kirsch și Sykes [3] au efectuat un studiu detaliat al celor două faze ale degradării anaerobe. Ei au semnalat, printre germenii responsabili de faza acidofilă, specii facultativ anaerobe aparținînd familiilor: *Pseudomonadaceae, Achromobacteriaceae și Enterobacteriaceae.*

După cum arată Mc Kinney [5], în faza de acidificare, speciile facultativ anaerobe sînt predominante față de cele strict anaerobe. Acest punct de vedere a fost contestat însă de Toerien și Siebert [13].

Acești germeni utilizează cu prioritate oxigenul dizolvat rămas în mediu, creînd condiții de strictă anaerobioză.

Germenii aerobi, semnalați de diferiți autori, au fost: *Bacillus cereus, Bacillus megaterium, Bacillus pantothenticus* și diferite *Pseudomonas.* Au fost semnalate de asemenea bacterii sulfatreducătoare. Hotchkiss [1] a izolat germeni aerobi care produc nitrificarea.

În microflora fermentatoarelor s-au mai găsit ciuperci și un mic număr de protozoare introduse, probabil, odată cu nămolul activ.

Este greu de stabilit proporția dintre diversele grupe de microorganisme. După cum arată Thiel și colaboratorii [10] germenii strict anaerobi sînt de aproape 100 de ori mai numeroși decît cei facultativ anaerobi sau aerobi.

În ceea ce privește proporțiile microorganismelor în timpul fermentării, acestea variază în funcție de *p*H, concentrația în acizi grași și diverse activități enzimatice.

Foarte dificile s-au dovedit a fi izolarea și menținerea în cultură pură a bacteriilor implicate în faza de gazeificare și, adeseori, culturi prezentate ca pure au fost găsite ulterior ca fiind alcătuite din mai multe specii.

Au fost făcute numeroase încercări de numărare a bacteriilor din fermentatoarele anaerobe. Astfel, Mylroie și Hungate [7] au pus la punct o tehnică de numărare, care a dat concentrații cuprinse între $10^5 \div 10^8$ germeni/ml.

Cifrele au arătat că, într-un mediu în care fermentarea anaerobă se realizează corect, concentrațiile în germeni metanogeni sînt de același ordin de mărime cu concentrațiile în germeni acidificatori.

În nămolul fermentatoarelor anaerobe, germenii hidrolitici sînt între 10^8 și 10^9/ml, germenii proteolitici *(Eubacterium)* — 10^7/ml, consumatoarele de celuloză *(Clostridium)* — 10^5/ml, bacteriile producătoare de hidrogen — 10^6/ml, cele producătoare de acetat *(Clostridium), Acetobacterium)* — $10^5 \div 10^6$/ml, metanogenele — $10^6 \div 10^8$ și sulfatreducătoarele *(Desulfovibrio* și *Desulfatomaculum)* — 10^4/ml [9].

Unele bacterii izolate din rumen au fost regăsite în fermentatoarele anaerobe. Modelul natural al fermentatoarelor anaerobe îl constituie rumenul unde bacteriile reprezintă peste 10 mrd./ml.

Bacteriile din rumen împreună cu aproape 1/2 mil. protozoare/ml conținute tot în rumen reprezintă aproximativ 1% din greutatea vie a animalelor rumegătoare.

După cum arată Scheucher [9], în urma degradării în rumen, sub acțiunea populației bacteriene a polizaharidelor, rezultă lactat, formiat, acid succinic, CO_2 și H_2, acid acetic, butiric, propionic, precum și CH_4 și CO_2 ca produși finali.

Toate bacteriile metanogene pot să producă biometan din hidrogen și dioxid de carbon, iar mai puține bacterii pot produce biometan din acetat, metanol, formiat și aminoacizi.

Bacteriile metanogene posedă coenzima F_{420} (Factorul 420), care, pe lîngă altele, catalizează și transportul de hidrogen, contribuind astfel pe lîngă celelalte enzime la intensificarea metanogenezei [9].

Cu toată multitudinea de forme ale bacteriilor metanogene, ele pot fi clasificate, din punct de vedere sistematic, ținîndu-se cont de particularitățile de structură a peretelui celular [9].

Asigurarea condițiilor fiziologice optime facilitează creșterea și dezvoltarea populațiilor de bacterii implicate în producerea de biometan.

Condiția esențială a unei fermentări anaerobe optime o constituie instalarea unui echilibru dinamic între formarea produșilor de respirație din substratul inițial de către bacteriile fermentatoare facultativ sau obligatoriu anaerobe și metabolizarea acestor produși de către bacteriile metanogene.

Din cercetările întreprinse s-a ajuns la concluzia că bacteriile acidogene trăiesc în simbioză cu cele metanogene, realizînd complimentar o transformare a materiei organice în biometan și o biomasă proteică, care, la rîndul ei, și ea poate fi transformată în substanțele simple ce compun biometanul.

Procesul fermentării anaerobe este un fenomen natural care nu poate fi influențat capital. El poate fi deranjat prin diluarea mediului sau pierderea odată cu efluentul, a biocenozei din sistemul de fermentare.

Temperatura optimă și *p*H-ul procesului de fermentare anaerobă trebuie să fie cele corespunzătoare mediului de proveniență a acestor specii bacteriene (36—40°C), iar $pH = 6{,}8 \div 7{,}8$. Creșterea vitezei reacțiilor menționate se poate obține odată cu creșterea temperaturii în defavoarea balanței energetice a fermentării anaerobe.

Bibliografie

1. HOTCHKISS, M., J. Bacter, **9**, 1924, p. 437.
2. JERIS, J. S. și McCARTY, P. L., J. Water Pollution Control. Fed. **27**, 1965, p. 78.
3. KIRSCH, E. J., SYRES, R. M., „Progress in industrial microbiology" Vol. **9**, London, 1971, p. 155.
4. LIUBIMOV, V. I. și KAGAN, Z. S., „Microbiologiya", **24**, 1958, p. 476.
5. McKINNEY, R. E., „Microbiology for sanitary engineers", McGRAW HILL, New York, 1962.
6. MAH, R. și SMITH, M. R., „The Methanogenic Bacteria and The Procaryotes", Handbook vol. **1**, Spring Verlag, 1981, 76, p. 949.
7. MYLROIE, R. L. și HUNGATE, R. E., Can. J. Microbiol., **1**, 1954, 55.
8. ROQUES, H., „Fondaments teoretiques du traitement biologiques des eaux", vol., 2 Technique et Documentation, Paris, 1979, 1475.
9. SCHEUCHER, P., „Berichtband zum Biogaz" — statusseminar Graz, 6—7 Mai 1982.
10. THIEL, P. G., TOERIEN, D. F., HATTING, W. H., KOTZE, J. P. și SIEBERT, M. L., Water Research, **2**, 1968, p. 291.
11. THIEMANN, K. V., „The life of Bacteria", McMillan, New York, 1963.
12. TOERIEN, D. F., HATTING, W. H. J., Water Research, **3**, 1969, p. 385.
13. TOERIEN, D. F., SIEBERT, M. L., Water Research, **1**, 1967, p. 397.
14. ZEEUW WILLEM de et al., „Inst. Symp. on Anaerobic Digestion", Travemünde, sept. 1981.

Intrat în redacție: 4.IX.1984

RODICA VÎLCU
VIORICA DOGARU
ELENA DARAGIU
RODICA CĂPROIU

Sterilizarea radiochimică a unor produse farmaceutice

II. Adjuvanți utilizați în tehnologia de fabricație

C.Z.: 615.7:614.484

S-a studiat posibilitatea folosirii radiațiilor γ^{60}-cobalt în scopul purificării microbiologice a unor adjuvanți: cacao, ulei de floarea-soarelui și ulei de parafină. S-au analizat efectele iradierii cu diferite doze asupra caracteristicilor organoleptice, fizico-chimice și microbiologice ale produselor. Radiosensibilitatea produselor analizate a fost investigată prin estimări organoleptice, determinări cantitative, analiză termică (calorimetrie dinamică diferențială și analiză termică diferențială) și spectroscopie RES.

The paper investigates the possibility of using γ^{60}-cobalt radiations to the microbiological purification of some adjuvants: cocoa, sun-flower oil. The effects of irradiation with different doses on the organoleptic physico-chemical and microbiological characteristics of products were analysed. The radiosensibility of the analysed products was investigated by organoleptic evaluations, quantitative determinations, thermal analysis (differential dynamic calorimetry and differential thermal analysis) and RES spectroscopy.

В работе изучалась возможность использования γ излучений ^{60}Co с целью микробиологической очистки некоторых добавок: какао, подсольнечное масло, парафиновое масло. Были анализированы эффекты излучения различными дозами на органолептические, физико-химические и микробиологические характеристики продуктов. Радиационная чувствительность анализированных продуктов была изучена путем органолептической оценки, количественных определений, термического анализа (дифференциальная динамическая калориметрия и термодифференциальный анализ) и ЭПР спектроскопии.

În această lucrare s-a studiat posibilitatea folosirii radiațiilor γ^{60}-cobalt în scopul purificării microbiologice a unor adjuvanți: cacao, ulei de floarea-soarelui și ulei de parafină. În acest scop, s-au analizat efectele iradierii cu diferite doze asupra caracteristicilor organoleptice, fizico-chimice și microbiologice ale produselor. În urma acestor cercetări, s-a stabilit, pentru fiecare produs, valoarea minimă a dozei de sterilizare și valoarea maximă a dozei care nu induce transformări semnificative din punct de vedere organoleptic și al compoziției chimice.

Utilizarea radiațiilor ionizante oferă noi perspective pentru conservarea alimentelor și pentru sterilizarea materiilor prime și a produselor farmaceutice.

Referitor la produsul cacao, încărcătura microbiană are valori foarte mari și infestarea cu fungi, în special, limitează durata de conservare. S-au identificat peste 11 specii de ciuperci în boabele de cacao [1]. Prezența acestora deteriorează valoarea produsului, iar pe de altă parte, toxinele, ca de exemplu aflatoxinele, și alți produși de metabolism al ciupercilor sînt dăunătoare sănătății omului. Aceste aspecte justifică găsirea unor procedee eficiente pentru reducerea încărcăturii microbiene din produsul cacao. De asemenea, uleiul de floarea-soarelui are încărcătură microbiană, în special fungi.

Date experimentale

Iradierile s-au efectuat la temperatura mediului ambiant, în condiții aerobe, cu ajutorul unei surse de radiații gama ^{60}Co, de activitate 1400 Ci. Valoarea dozei-debit, determinată cu un dozimetru Fricke, a fost de 0,05—0,43 Mrad/h.

Radiosensibilitatea produselor analizate a fost investigată prin estimări organoleptice, determinări cantitative, analiză termică (calorimetrie dinamică diferențială și analiză termică diferențială) și spectroscopie RES.

Controlul microbiologic al calității produselor s-a efectuat înainte și după iradiere cu diferite doze, conform normelor farmaceutice în vigoare. Atît analiza termică diferențială, cît și calorimetria dinamică diferențială s-au aplicat în varianta unor aparate cu performanțe deosebite: calorimetru diferențial

Prof. dr. doc. RODICA VÎLCU și chim. VIORICA DOGARU, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Utilaje și Ingineria Proceselor Chimice. Chim. ELENA DARAGIU și chim. RODICA CĂPROIU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — București.

dinamic Perkin-Elmer, tipul DSC-2, şi termobalanţa aceleiaşi firme, tipul TGS-2.

Structura complexă a acestor substanţe, la care se asociază, în unele cazuri, şi existenţa unor impurităţi, a condus la rezultate greu de interpretat, îndeosebi în condiţiile unui regim dinamic de temperatură, impus de natura determinărilor.

În continuare se prezintă succint metodele de analiză termică diferenţială (ATD) şi calorimetrie dinamică diferenţială (CDD) utilizate de autori în scopul caracterizării efectelor radiosterilizării acestor probe. Datorită sensibilităţii lor, aceste metode au permis decelarea celor mai mici diferenţe între probele neiradiate şi iradiate. Determinările s-au efectuat în atmosferă controlată de argon. Datele de analiză termogravimetrică au fost prelucrate pe baza teoriei Freeman-Carroll [2], în vederea obţinerii parametrilor cinetici ai procesului de descompunere termică. Energia de activare, ordinul de reacţie şi variaţia masei cu temperatura sînt corelate de relaţia:

$$\frac{\frac{-\Delta E^*}{2{,}303\,R}\,\Delta(1/T)}{\Delta \log W_r} = -n + \frac{\Delta \log \frac{dW}{dt}}{\Delta \log W_r} \qquad (1)$$

unde:

T este temperatura, K;

$$W_r = W_\infty - W;$$

W_∞ este masa probei la sfîrşitul procesului de descompunere;

W — masa probei la timpul t;

ΔE^* — energia de activare, kcal/mol.

W, W_∞, dW/dt se obţin direct din curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale.

Reprezentînd grafic $\Delta \log \frac{dW^3}{dt} \Big/ \Delta \log W_r$ în funcţie de $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \Big/ \Delta \log W_r$, se obţine o dreaptă (dreapta Freeman-Carroll) din a cărei pantă se poate calcula energia de activare, iar din ordonata la origine ordinul de reacţie.

Rezultatele furnizate de analiza termică diferenţială s-au completat cu datele obţinute prin calorimetrie dinamică diferenţială. Variaţia de entalpie asociată proceselor fizico-chimice caracterizate termogravimetric se formulează printr-o relaţie adaptată particularităţilor metodei CDD:

$$\Delta H = \frac{K.A.S.}{G.V_H} \text{ (cal/g)} \qquad (2)$$

unde:

K este constanta aparatului;

A — aria picului înregistrat, mm²;

S — sensibilitatea aparatului, mcal/s;

G — masa probei, mg;

V_H — viteza de derulare a hîrtiei înregistratorului, mm/min.

Celelalte metode utilizate în scopul caracterizării efectelor radiosterilizării au fost diferite, de la caz la caz, în funcţie de compoziţia şi structura fiecărui produs. Din acest motiv, sînt prezentate în continuare, pentru fiecare din cele trei produse luate în studiu, rezultatele obţinute.

Produsul cacao

Iradierea s-a făcut cu doze de: 250; 500 şi 700 krad.

S-a urmărit efectul iradierii asupra principalilor constituenţi: grăsimi, zahăr (reducător şi total), proteine. Determinarea conţinutului în grăsimi s-a făcut prin cromatografie în strat subţire şi prin determinarea unor indici specifici: indice de aciditate şi de iod, conform prevederilor farmaceutice şi literaturii de specialitate [3]. Aceleaşi metode farmaceutice au fost folosite şi pentru dozarea azotului (total, anorganic şi aminic) şi a zahărului. Determinarea *p*H-ului şi evaluarea organoleptică s-au efectuat conform prevederilor stasurilor actuale.

Influenţa iradierii asupra stabilităţii radiochimice s-a studiat şi prin spectroscopie de R.E.S. şi analiză termică (ATD şi CDD). Analiza organoleptică a arătat că aspectul şi culoarea nu se modifică în domeniul de doze 0→1000 krad, însă mirosul şi gustul sînt dependente de valoarea dozei. Iradierea cu o doză de 750 krad, atît în prezenţa aerului, cît şi în atmosferă inertă, are ca efect modificarea gustului şi a mirosului. Probele capătă miros şi gust rînced, datorită oxidării grăsimilor şi degradării proteinelor. S-a constatat că caracteristicile organoleptice nu se modifică prin iradiere cu doze mai mici de 500 krad.

În tabelul 1 sînt prezentate efectele iradierii asupra principalilor constituenţi chimici din cacao.

Tabelul 1

INFLUENŢA IRADIERII ASUPRA PRINCIPALILOR INDICI CHIMICI AI PRODUSULUI CACAO

Nr. crt.	Indice	Doza de iradiere, krad		
		0	250	500
1	Conţinutul în grăsimi, %	13,47	—	14,53
2	Indice de iod	36,70	—	33,63
3	Indice de aciditate	6,40	—	6,0
4	*p*H	5,22	5,4	5,2
5	Conţinut în azot total, %	3,56	3,6	3,226
6	Conţinut în azot anorganic, %	0,473	0,472	0,493
7	Conţinut în azot aminic, %	0,309	0,290	0,273
8	Conţinut în zahăr reducător, %	0,79	—	0,653
9	Conţinut în zahăr total, %	1,9	—	1,88

Viaţa medie a radicalilor liberi la temperatura camerei s-a găsit de 4 zile.

Analiza grăsimilor prin cromatografie în strat subţire arată că numărul şi intensitatea spoturilor nu se modifică la iradiere cu doze de pînă la 500 krad. În ceea ce priveşte conţinutul în azot total, se observă o foarte uşoară diminuare cu creşterea dozei, care se datoreşte diminuării azotului aminic ca urmare a

formării de compuşi volatili cu azot (amoniac, amine). Analiza gaz-cromatografică a produşilor volatili din cacao iradiată cu doze mai mari, produşi care sînt responsabili de modificarea mirosului şi a aromei, a permis identificarea unui număr mare de compuşi chimici: compuşi carbonilici, alcooli, esteri, compuşi cu azot [3]. Referitor la conţinutul în zahăr, nu sînt diferenţe apreciabile între probele iradiate cu o doză de 500 krad şi cele neiradiate. Aceasta este o observaţie foarte importantă, deoarece zahărul reducător, prin reacţiile sale enzimatice cu aminoacizii, are o mare influenţă asupra culorii şi aromei [1]. Analiza microbiologică efectuată pe patru serii diferite a arătat că probele de cacao neiradiată au o încărcătură microbiană de peste 10^3 fungi/g şi 10^4 germeni/g. În urma iradierii cu o doză de 500 krad, valoarea încărcăturii se reduce la 0—10 germeni/g şi 0—40 fungi/g, în funcţie de valoarea dozei-debit. Este bine să se sublinieze că eficienţa bactericidă a dozei de 500 krad este dependentă de valoarea dozei-debit şi numai la anumite valori ale dozei-debit rezultă un produs steril. Dozele mai mici de 500 krad sînt lipsite complet de eficienţă antimicrobiană. Potrivit rezultatelor altor lucrări [4], iradierea produsului cacao cu 400 krad nu are nici o influenţă asupra caracteristicilor organoleptice şi este suficientă pentru a preveni proliferarea microbiană în timpul depozitării la 28°C şi la o umiditate relativă de 80%, doză care poate fi redusă prin iradierea

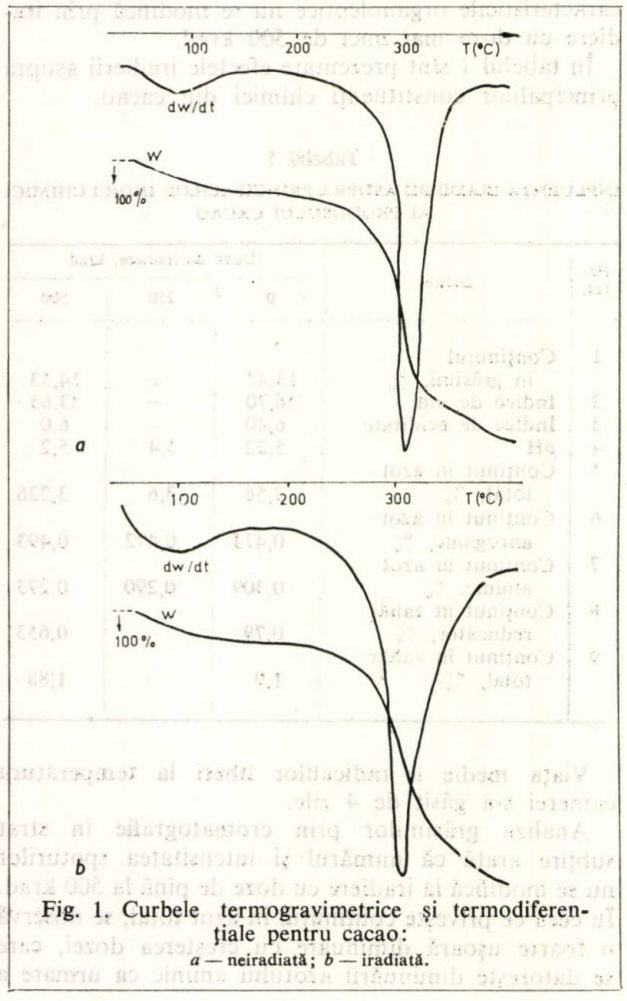


Fig. 1. Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale pentru cacao:
a — neiradiată; *b* — iradiată.

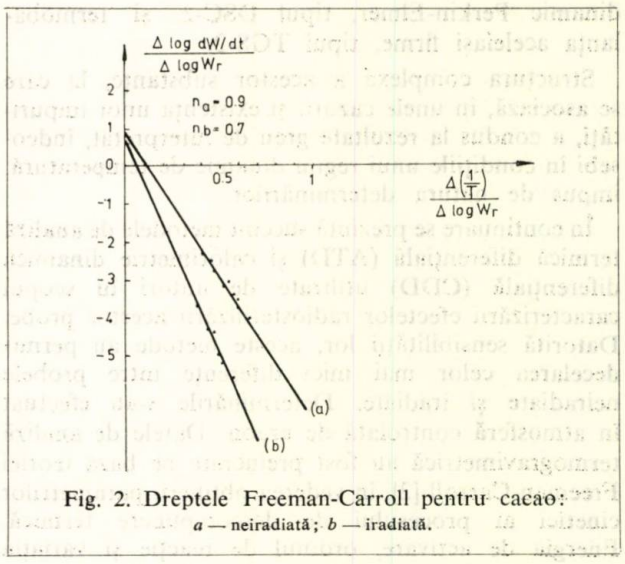


Fig. 2. Dreptele Freeman-Carroll pentru cacao:
a — neiradiată; *b* — iradiată.

produsului cu radiaţii infraroşii, urmată de iradiere gamma.

Spectroscopia RES s-a efectuat pe un spectrometru RPE — de tip ART-5, în următoarele condiţii: frecvenţa de lucru, 9 060 MHz, amplificarea, 2×10^4, amplitudinea de baleiaj, $\pm2\%$, $H_0 = 3000$ G. Rezultatele obţinute nu pun în evidenţă diferenţe semnificative între proba neiradiată şi cea iradiată cu doze de pînă la 700 krad.

În cadrul analizei termogravimetrice s-au obţinut termograme a căror interpretare a condus la date certe (fig. 1) şi la trasarea dreptelor Freeman-Carroll (fig. 2).

Urmărind comparativ rezultatele obţinute, se observă că atît proba neiradiată cît şi cea iradiată pierd apă de hidratare în proporţie de 7,5% din masa luată în lucru. Ambele probe prezintă stabilitate, în atmosferă de argon, sub temperatura de 190°C.

Energia de activare a procesului de descompunere termică prezintă valoarea de 1,15 kcal/mol pentru proba neiradiată şi 0,85 kcal/mol, pentru cea iradiată.

Calorimetria dinamică diferenţială a furnizat pentru acest produs valoarea de 164 cal/g pentru entalpia procesului de descompunere în cazul probei neiradiate şi 128 cal/g, pentru cea iradiată.

Din studiul aplicat acestui produs se observă că radiaţiile gamma au asupra lui o acţiune foarte slabă de destabilizare chimică, în cazul unei doze de iradiere de 700 krad, doză superioară celei necesare sterilizării produsului. Deci, acest produs poate fi sterilizat prin iradiere cu radiaţii gamma la doze cuprinse între 500 şi 700 krad.

Uleiul de floarea-soarelui

În cazul acestui produs, efectele chimice şi fizice ale iradierii cu diferite doze s-au studiat prin: examinarea organoleptică (aspect, consistenţă, miros, gust, culoare), determinarea unor constante fizice (indice de refracţie, densitate) şi chimice (indice de aciditate, de peroxid, de iod, de saponificare), controlul compuşilor conjugaţi (diene, triene, tetraene) formaţi radiolitic prin spectrofotometrie în UV, analiză termică (ATD şi CDD), determinarea conţinutului în tocoferol.

Examinarea organoleptică a arătat că iradierea în prezenţa aerului cu doze mai mari de 700 krad induce modificarea mirosului, gustului şi consistenţei, în sensul că probele iradiate capătă miros şi gust rînced, uşor înţepător şi devin mai vîscoase, ceea ce indică producerea unor polimerizări. Spectrul de absorbţie în vizibil nu indică modificarea culorii cu doze de pînă 1 Mrad în atmosferă de azot. Caracteristicile organoleptice rămîn invariante la iradiere cu doza de 1 Mrad în atmosferă de azot, ceea ce indică natura oxidativă a fenomenelor de degradare. La doze mai mici de 500 krad, nu se constată modificări ale caracteristicilor organoleptice.

De asemenea, nu s-au înregistrat variaţii ale unor constante fizice, ca de exemplu indice de refracţie ($n_D^{25} = 1{,}474$) şi densitate ($\rho^{20} = 0{,}881$ g/ml), la iradiere cu doze de pînă la 500 krad.

Analiza efectelor chimice ale iradierii au arătat că spectrul de absorbţie în UV pentru uleiul de floarea-soarelui în soluţie de hexan 0,1% se modifică prin iradiere cu radiaţii gamma cu doze mai mari de 10 krad. Conţinutul în diene este maxim la $\lambda = 215$ şi 235 nm, iar în triene la $\lambda = 270$ şi

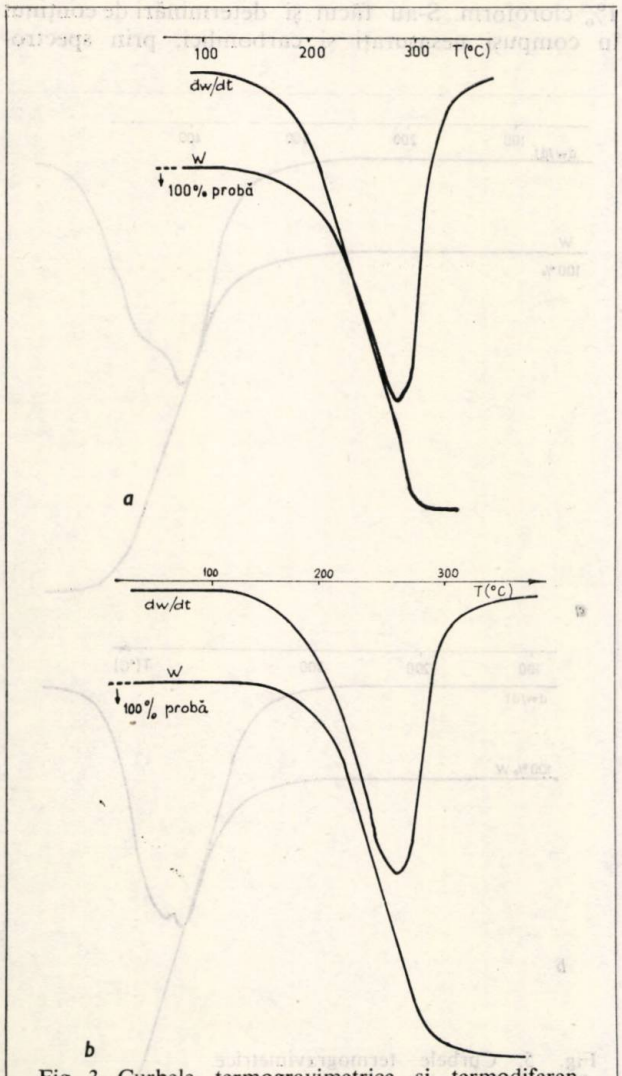


Fig. 3. Curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale pentru uleiul de floarea-soarelui:
a — neiradiat; *b* — iradiat.

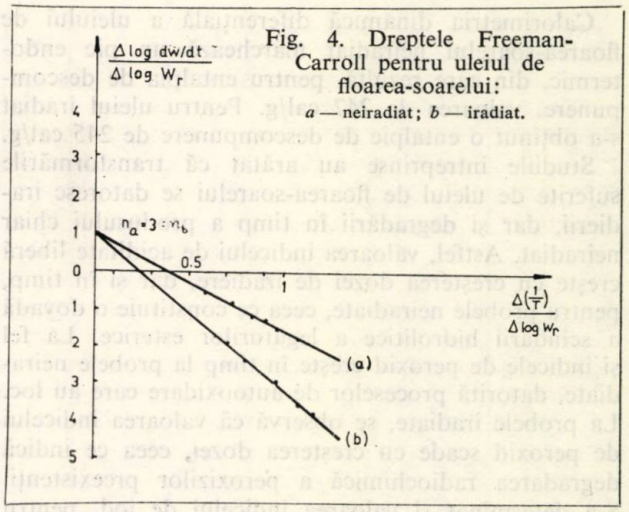


Fig. 4. Dreptele Freeman-Carroll pentru uleiul de floarea-soarelui:
a — neiradiat; *b* — iradiat.

280 nm şi creşte cu mărirea dozei şi chiar în timp, pentru probele neiradiate.

Influenţa iradierii gamma cu doze diferite asupra principalilor indici chimici ai uleiului de floarea-soarelui este prezentată în tabelul 2.

Tabelul 2

INFLUENŢA IRADIERII ASUPRA PRINCIPALILOR INDICI CHIMICI AI ULEIULUI DE FLOAREA-SOARELUI

Nr. crt.	Indice	Doză de iradiere, krad			
		0	10	100	500
1	Indice de aciditate	0,14	0,14	0,23	0,35
2	Indice de peroxid	2,507	2,51	2,321	1,97
3	Indice de iod	129	131	—	296,7
4	Indice de saponificare	188	—	187	180

Rezultatele experimentale pun în evidenţă, deci, faptul că uleiul de floarea-soarelui este foarte sensibil la acţiunea radiaţiilor ionizante, transformările fizico-chimice fiind dependente de valoarea dozei de iradiere, doza de 10 krad fiind valoarea maximă a dozei care nu produce modificări apreciabile din punct de vedere fizic, chimic, organoleptic, al caracteristicilor spectrale în domeniul UV, conţinutului procentual în tocoferol (0,54 mg%), valorilor indicilor chimici. Aceeaşi concluzie a putut fi trasă din rezultatele furnizate de analiza termică (ATD şi CDD).

S-au trasat termogramele prezentate în figura 3, cu ajutorul cărora s-au obţinut dreptele Freeman-Carroll (fig. 4).

Studiul comparativ al termogramelor probelor neiradiate şi iradiate cu doză de 10 krad arată că ambele probe au stabilitate în atmosferă de argon pînă la temperatura de 210°C, ambele avînd temperatura maximă de descompunere la 405°C, cînd descompunerea este în procent de 40%.

Pentru energia de activare a procesului de descompunere termică s-a găsit valoarea de 0,28 kcal/mol pentru ambele probe.

Calorimetria dinamică diferențială a uleiului de floarea-soarelui neiradiat marchează un pic endotermic, din care rezultă, pentru entalpia de descompunere, valoarea de 247 cal/g. Pentru uleiul iradiat s-a obținut o entalpie de descompunere de 245 cal/g.

Studiile întreprinse au arătat că transformările suferite de uleiul de floarea-soarelui se datoresc iradierii, dar și degradării în timp a produsului chiar neiradiat. Astfel, valoarea indicelui de aciditate liberă crește cu creșterea dozei de iradiere, dar și în timp, pentru probele neiradiate, ceea ce constituie o dovadă a scindării hidrolitice a legăturilor esterice. La fel și indicele de peroxid crește în timp la probele neiradiate, datorită proceselor de autooxidare care au loc. La probele iradiate, se observă că valoarea indicelui de peroxid scade cu creșterea dozei, ceea ce indică degradarea radiochimică a peroxizilor preexistenți. S-a determinat și valoarea indicelui de iod, pentru a se pune în evidență formarea polimerilor prin iradiere. În general, valoarea indicelui de iod scade la iradierea substanțelor nesaturate și crește pentru cele saturate; uneori, variația este neglijabilă. În cazul probelor luate în studiu, valoarea indicelui de iod crește în urma iradierii, ceea ce indică o creștere a nesaturării. Aceste rezultate se corelează foarte bine cu datele analizei spectrofotometrice în UV, care arată o creștere a concentrației compușilor conjugați în urma iradierii.

În ceea ce privește indicele de saponificare, acesta crește în timp la probele neiradiate, dar scade ușor prin iradiere.

Rezultatele cercetărilor privitoare la valorile indicelui de peroxid și iod diferă de rezultatele altor cercetări [5 — 7], care au observat că, după iradiere, indicele de iod scade și cel de peroxid crește, alteori prezintă un maxim sau fluctuează. Diferențele sînt atribuite influenței condițiilor de iradiere și de stocare înainte și după iradiere, ca: valoarea temperaturii, conținutul în oxigen, prezența antioxidanților ș.a. Potrivit rezultatelor altor cercetători [7, 8], transformările radiochimice ale uleiului de floarea-soarelui sînt dependente nu numai de valoarea dozei de iradiere, ci și de durata de păstrare postiradiere. Iradierea produce procese de oxidare, hidroliză, polimerizare și rezultă un spectru larg de produși: peroxizi, hidroperoxizi, compuși carbonilici, hidroxiderivați, acizi carboxilici, sisteme conjugate, polimeri ș.a. Autorii au demonstrat că valoarea conținutului în produșii de oxidare crește mai rapid în timpul depozitării la probele iradiate, în comparație cu cele neiradiate. Din această cauză, autorii afirmă că nu este indicată folosirea uleiului de floarea-soarelui iradiat cu o doză de 10 krad, pentru care transformările radiochimice imediat după iradiere sînt neglijabile, după 32 de săptămîni de la iradiere. Această afirmație se bazează pe rezultatele comunicate în lucrarea [9].

O serie de cercetări privitoare la influența gradului de oxidare a grăsimilor asupra unor parametri fiziologici a stabilit ca valoare limită pentru procentul de produși de oxidare 0,8%. S-a constatat, de asemenea, că produșii de radioliză a uleiului de floarea-soarelui sînt foarte toxici pentru organismele vii [10]. Acest lucru nu s-a constatat în cazul uleiului de soia iradiat cu doze de pînă la 2,5 krad [11].

Analiza microbiologică arată că uleiul de floarea-soarelui are încărcătură microbiană în special în fungi și că doza de 10 krad, doza maximă care nu afectează în mod apreciabil stabilitatea fizico-chimică imediat după iradiere, este lipsită de eficiență microbiană. Dacă, însă, iradierea la această doză este urmată de tratament termic la temperaturi de 60—80°C, rezultă un produs steril. Acest fapt arată că iradierea sensibilizează flora microbiană la încălzire, pe cînd încălzirea urmată de iradiere este mai puțin eficientă. Deși termoiradierea asigură sterilizarea uleiului, nu este recomandată din cauza efectelor toxice radioinduse. Se recomandă, deci, sterilizarea termică, avîndu-se în vedere că analiza termică (ATD) indică pentru temperatura de descompunere valoarea de 210°C.

Uleiul de parafină

Efectul iradierii asupra acestui produs s-a studiat prin aprecieri organoleptice, determinări de constante fizice (densitate, indice de refracție) și chimice (indice de aciditate, de peroxid, de iod), conform normelor farmaceutice în vigoare. Variațiile de culoare s-au apreciat vizual și spectrofotometric în soluție de 1% cloroform. S-au făcut și determinări de conținut în compuși nesaturați și carbonilici, prin spectro-

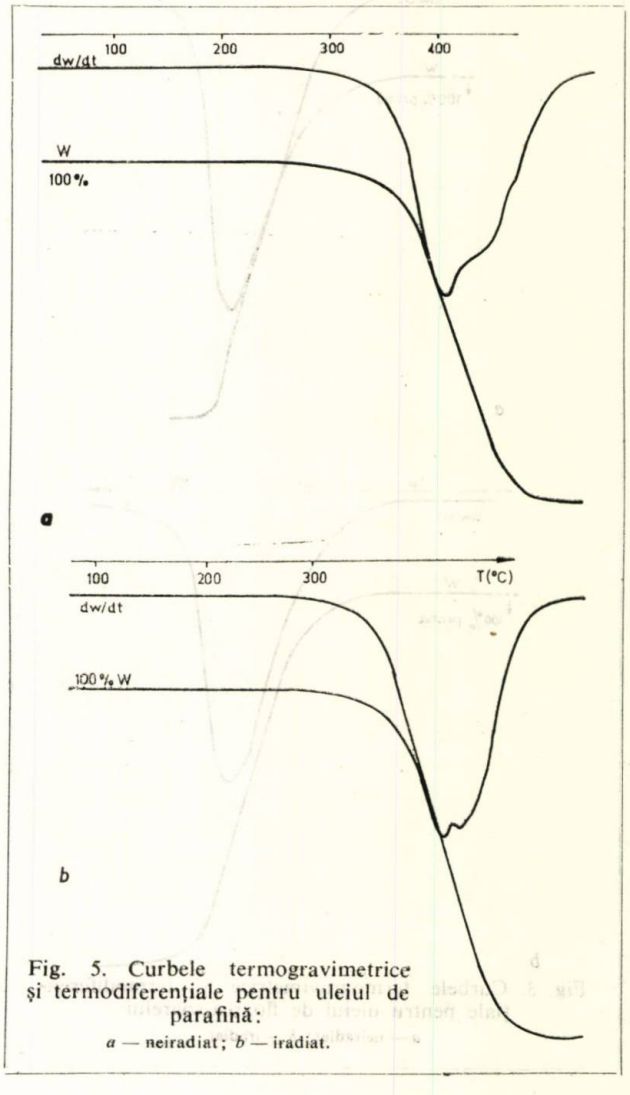


Fig. 5. Curbele termogravimetrice și termodiferențiale pentru uleiul de parafină:
a — neiradiat; *b* — iradiat.

scopie în UV în soluție de 1% hexan. Un rol deosebit în studiul acestui produs l-a avut analiza termică (ATD și CDD), singura care a putut decela, datorită sensibilității, diferențe între probele neiradiate și iradiate cu doze de 5 Mrad.

Uleiul de parafină este lipsit de încărcătură microbiană și, deci, iradierea nu este necesară, deși el este stabil radiochimic pînă la doze de 2,5 Mrad. Cu toate acestea, s-a studiat efectul iradierii asupra lui, în eventualitatea radiosterilizării unor medicamente care îl conțin ca adjuvant; efectele chimice ale iradierii cu doze mai mari de 5 Mrad au fost puse în evidență numai prin ATD și CDD.

Termogramele obținute pentru uleiul de parafină neiradiat și iradiat în doză mai mare de 5 Mrad sînt prezentate în figura 5.

Se observă că ambele probe au stabilitate în argon de pînă la 100°C, viteza maximă de descompunere se înregistrează la 280°C, cînd s-au descompus 50% din proba neiradiată și 65% din cea iradiată. S-au trasat dreptele Freeman-Carroll (fig. 6) și s-a găsit pentru energia de activare a procesului de descompunere termică valoarea de 1,6 kcal/mol, pentru proba neiradiată, și de 0,4 kcal/mol, pentru cea iradiată.

Prin calorimetrie dinamică diferențială, pentru uleiul de parafină s-a obținut, pentru entalpia de descompunere, valoarea de 265 cal/g, pentru proba neiradiată, și de 164 cal/g, pentru cea iradiată. Rezultă că, la iradiere cu doze mai mari de 5 Mrad, uleiul de parafină suferă o puternică destabilizare chimică.

Concluzii

Din experimentele realizate asupra produselor studiate, s-a constatat că produsul cacao se poate steriliza prin iradiere gamma cu doze cuprinse între 500 și 700 krad, prin care se asigură sterilizarea ei, fără a i se afecta caracteristicile organoleptice, fizice și chimice.

Aceeași constatare este valabilă și pentru produsul ulei de parafină, pentru doze mai mari chiar de 5 Mrad.

În schimb, uleiul de floarea-soarelui, care intră în compoziția perlelor de vitamina A și $A + D_2$, se degradează la doze destul de mici, care nu asigură

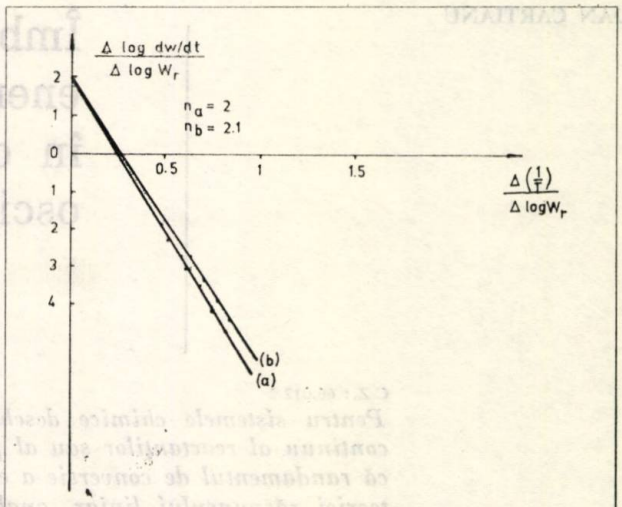


Fig. 6. Dreptele Freeman-Carroll pentru uleiul de parafină:
a — neiradiat; *b* — iradiat.

sterilizarea; mai mult decît atît, produșii săi de radioliză sînt extrem de toxici.

Este util să se examineze produsele sterilizate prin iradiere, după intervale de timp bine stabilite de la data iradierii, fiind probabilă degradarea lor în continuare, în timp, ca urmare a mobilității crescute a speciilor radicalice în fază lichidă și a aportului crescut al efectului indirect al iradierii, la degradarea principiului activ [12].

Bibliografie

1. TAKYI, E. K. și AMUH, K. A., J. Agric. Food. Chem. **27**, nr. 5, 1979, p. 979.
2. FREEMAN, E. S. și CARROLL, B., J. Phys. Chem. **62**, 1958, p. 394.
3. URBAIN, W., J. Agric. Food. Chem. **8**, nr. 5, 1960, p. 340.
4. STEGEMAN, H. și van KOOIJ, J.G. Report, IAEA-R, 1853-F, p. 52.
5. MERCIER, J., Ann. Nurt. Aliment. **16**, 1962, p. 59.
6. WASHUETTL, J., Seifen Öle-Fette-Wachse, **95**, nr. 20, 1969, p. 753.
7. IVANOV, ST. A. și STAMATOV, ST. D., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **101**, nr. 20, 1975, p. 589.
8. IVANOV, ST. A. și STAMATOV, ST. D., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 104, nr. 6, 1978, p. 151.
9. * * * Conferința CAER în domeniul grăsimilor, R.D.G., Magdeburg 1966.
10. THUROVLEV, A. I. și LOMOVA, M. A., Med. Radiol, 6, nr. 2, 1961, p. 46.
11. LANG, K. și BASSLER, K. H., Food Irradiation Proc. Symp. IAEA, FAO, Karlsruhe, 6—10 iun. 1966.
12. VÎLCU, R., DOGARU, V. și DARAGIU, E., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 10, 1984, p. 891.

Intrat în redacție: 14. V. 1984

DAN CARTIANU

Îmbunătățirea randamentului energetic al proceselor chimice în condiții de funcționare oscilatorie

C.Z.: 66.012.2

Pentru sistemele chimice deschise, stimulate armonic prin fluxul continuu al reactanților sau al produșilor de reacție, s-a demonstrat că randamentul de conversie a energiei libere, definit prin utilizarea teoriei răspunsului liniar, analog ca în alte sisteme de conversie a energiei, ca motoarele termice, prezintă o rezonanță în condițiile sincronizării oscilațiilor stimulului cu oscilațiile proprii ale speciilor intermediare. Formalismul obținut este utilizat la calculul eficienței energetice pentru un model semiempiric al sistemului oscilatoriu de reacții de glicoliză și pentru două modele cinetice, modelul Higgins, în care oscilațiile proprii provin dintr-un circuit de feedback, și modelul Selkov, care oscilează datorită etapei autocatalitice. Rezultatul obținut, posibilitatea reglării disipației de energie liberă în sistemele deschise, deci de îmbunătățire a randamentului energetic prin varierea frecvenței stimulului pînă la rezonanța cu oscilațiile proprii, demonstrează importanța tehnică a regimurilor oscilante.

The efficiency of free energy conversion for open chemical systems, harmonically stimulated by the continuous flow of reactants or reaction products was proved to exhibit a resonance under synchronization of the stimulus oscillations with the intrinsic oscillations of the intermediate species. The energy efficiency was expressed by using the linear response theory, just as for other energy conversion systems, like heat engines. The energy efficiency was calculated by using the linear response formalism for a semiempirical model of the oscillatory glicolytic reaction system as well as for two kinetic models, the Higgins model, in which the intrinsic oscillations are due to a feedback circuit, and the Selkov model, which oscillates due to an autocatalytic reaction step. The result obtained, the possibility of control of free energy dissipation in open systems viz. of improving the energy efficiency by varying the stimulus frequency up to the resonance with the intrinsic oscillations stresses the technical importance of the oscillatory mode.

Для открытых химических систем, гармонично стимулированных непрерывным потоком реактантов или продуктов реакции было демонстрировано, что степень превращения свободной энергии, определяемая с помощью теории линейного ответа, подобно другим системам превращения энергии, таким как тепловые двигатели характеризуется резонансом в условиях синхронизации колебаний стимуля с собственными колебаниями промежуточных продуктов. Полученный формализм использовался при расчете энергетической эффективности для полуэмпирическсй модели колебательной гликолитической системы реакции и двух кинетических моделей — модели Хиггинса в которой собственные колебания рождаются в цепи feedback и модели Селькова которая колеблется благодаря автокаталитическому этапу. Полученный результат, возможность регулировать рассеяние свободной энергии в открытых системах, т.е. улучшать энергетический выход варьируя частоту стимуля по резонанса с собственными колебаниями демонстрируют техническую важность колебательных режимов.

Sistemele chimice deschise stimulate prin fluxul continuu al reactanților sînt sisteme de conversie a energiei, ca și motoarele termice. Studiul randamentului de conversie a energiei libere, definit astfel încît să permită compararea regimurilor staționar și oscilatoriu, are o mare importanță teoretică și aplicativă.

Prin aplicarea teoriei răspunsului liniar la ecuațiile de bilanț de masă liniarizate, stimulate periodic prin variația cantității de reactanți sau produși de reacție, susceptivitatea sau funcția de răspuns a sistemului determină disipația de energie liberă. Randamentul

Fiz. DAN CARTIANU, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.

este definit prin reducerea disipației în regimul oscilatoriu în raport cu mărimea disipației în regimul staționar. Extinderea teoriei răspunsului liniar pentru perturbații ale stărilor depărtate de echilibru termodinamic, staționare, avînd ca principal rezultat extinderea teoremei fluctuație — disipație (generalizarea teoremei lui Nyquist), face parte din rezultatele recente ale mecanicii statistice [2—8]. Pentru exemplificare s-a efectuat calculul randamentului pentru două modele cinetice ale unei reacții oscilante biochimice, de descompunere a zaharurilor. Neliniaritatea ecuațiilor de bilanț de masă, necesară pentru ca acestea să aibă o soluție oscilatorie provine fie dintr-un circuit de conexiune inversă, fie dintr-o etapă de reacție autocatalitică.

Teoria răspunsului liniar face o distincție clară între aspectele interioare și exterioare ale sistemului deci este adecvată studiului sistemelor dinamice stimulate. Oscilațiile sînt considerate în aproximația armonică, pentru care modelele menționate admit soluții exacte.

Răspunsul sistemelor oscilatorii stimulate armonic poate fi periodic, aproape periodic, sau haotic. Din calculul răspunsului rezultă că disipația este considerabil mai mică în benzile de sincronizare, cu excepția limitei dintre domeniile de oscilație periodică și aproape periodică. Pentru răspunsul în banda fundamentală de sincronizare, a rezultat că în situația în care atît afluxul de reactanți cît și proporția produșilor de reacție oscilează, au loc variații considerabile în disipația de energie liberă a sistemului de reacție.

După cum ciclul Carnot în motoarele de combustie internă asigură randamentul maxim de conversie a căldurii în lucru mecanic, în sistemele chimice de conversie a energiei interesează condițiile de producere a randamentului maxim. Energia liberă chimică ca și lucrul mecanic și energia electrică sînt energii cu grad de utilizare înalt, spre deosebire de căldură. Oscilațiile de concentrație a speciilor chimice pot mări randamentul conversiei de energie liberă de la zahăr, cu stocare în moleculele de ATP, în condiții de rezonanță între oscilațiile proprii ale sistemului de reacție glicolitic și oscilațiile impuse ale rezervoarelor de substanțe inițiale și produși.

Posibilitatea de a reduce disipația prin desfășurarea reacțiilor în regim oscilatoriu a avut desigur un rol în evoluția cineticii oscilatorii în căile biochimice, și este totodată de mare interes în proiectarea altor sisteme chimice de conversie a energiei, cum ar fi cele bazate pe combustia oscilantă a hidrocarburilor.

1. Răspunsul liniar al sistemelor de conversie a energiei stimulate armonic

Starea staționară de neechilibru se datorește condițiilor la limită între sistem și diverse rezervoare de căldură, de reactanți, etc. Reprezentînd prin X observabilele corespunzătoare celor n reactanți și prin μ forțele termodinamice conjugate (X_1 este de exemplu energia internă E, μ_1 este temperatura rezervorului de căldură, X_2 este volumul, X_3 numărul de molecule, μ_2 este egal cu $-p$ iar μ_3 este potențialul chimic deoarece $-p\mathrm{d}V$ și $\mu\mathrm{d}N$ sînt variațiile de energie internă produse de variațiile $\mathrm{d}V$ și $\mathrm{d}N$. Bilanțul de energie se scrie sub forma:

$$\delta Q = \delta E - \sum_{j=2}^{n} \mu_j \delta X_j. \tag{1}$$

Într-un proces ciclic stimulat de μ_1, lucrul mecanic efectuat în rezervoarele netermice pe un ciclu este:

$$W = \oint \delta Q = -\sum_{j=2}^{n} \oint \delta\mu_j \delta \dot{X}_j \, \mathrm{d}t. \tag{2}$$

Interesează efectul variației armonice a forțelor termodinamice:

$$\mu = \mu_0 + \delta\mu(t) = \mu_0 + \frac{1}{2}\mathbf{a}e^{-i\omega t} + \frac{1}{2}\mathbf{a}^* e^{i\omega t} \tag{3}$$

asupra variabilelor termodinamice δX_i. Întrucît răspunsurile de interes sînt variații ale entropiei $\delta Q(t)/\mu_1$, se efectuează mai întîi o transformare de variabile:

$$\delta\mathbf{X} \longrightarrow \delta\mathbf{Y} = \mathbf{Z}\delta\mathbf{X} = (\delta Q/\mu_1, \delta X_2, \ldots, \delta X_n) \tag{4}$$

matricea Z fiind obținută din matricea unitate înlocuind prima linie cu

$$(1/\mu_1, -\mu_2/\mu_1, \ldots, -\mu_n/\mu_1).$$

Funcția de răspuns sau funcția Green, sau propagator, χ se definește prin relația:

$$\delta\mathbf{Y}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t')\,\delta\mu(t')\,\mathrm{d}t' \tag{5}$$

sau în reprezentare Fourier:

$$\delta\mathbf{Y}(\omega) = \chi(\omega)\,\delta\mu(\omega), \tag{6}$$

păstrînd aceeași notație χ.

Limita statică a teoremei fluctuație — disipație [1] este:

$$\lim_{\omega\to 0} \mu_1\chi(\omega) = \mathbf{\Gamma} = < \delta\mathbf{Y}\delta\mathbf{Y} > \tag{7}$$

relație prin care fluctuațiile $\mathbf{\Gamma}$ determină susceptivitatea $\partial\, Y/\partial\mu$ pentru perturbații exterioare suficient de lente. Funcția de răspuns completă $\chi\ (\omega)$ se obține din ecuațiile de evoluție:

$$\mathbf{M}\delta\ddot{\mathbf{Y}} + \mathbf{L}^{-1}\delta\dot{\mathbf{Y}} + \mathbf{\Gamma}^{-1}\delta\mathbf{Y} = (\delta\mu)/\mu_1. \tag{8}$$

în care $\mathbf{L}$ este matricea coeficienților de transport a lui Onsager, și $\mathbf{M}$ este inerția eventualelor componente mecanice sau a fluidului energetic. Funcția de răspuns în reprezentare Fourier, sau admitanță, sau susceptivitate, este dată de:

$$\mu_1\chi(\omega) = 1/(-\omega^2\mathbf{M} - i\omega\mathbf{L}^{-1} + \mathbf{\Gamma}^{-1}),\ \mathbf{L} = < \delta\dot{\mathbf{Y}}\delta\mathbf{Y} > \tag{9}$$

Disipația pe un ciclu este determinată de potențialul $\delta\Phi = -\mathbf{Y}\delta\mu$ prin relația:

$$\oint \delta\Phi = \oint \delta\mu_1 \delta\dot{Q}/\mu_1 \, \mathrm{d}t + \sum_{j=2}^{n} \oint \delta\mu_j \delta\dot{X}_j \, \mathrm{d}t = \$ - W, \tag{10}$$

W este lucrul mecanic produs în rezervoarele $2, \ldots, n$, $\$$ este căldura totală produsă de rezervorul X_1, și $\$$ este totodată lucrul mecanic maxim disponibil. Folosind partea disipativă [1] a răspunsului liniar:

$$\chi''(\omega) = (\chi(\omega) - \chi^T(-\omega))/2i \tag{11}$$

disipația se scrie:

$$\oint \delta\Phi = \pi \sum_{i,k=1}^{n} a_i^* \chi_{ik}''(\omega)\, a_k. \tag{12}$$

Condiția de stabilitate dată de principiul al doilea al termodinamicii este $\chi'' \geqslant 0$. Lucrul mecanic produs în rezervorul j este:

$$W_j(\omega) = -\oint \delta\mu_j \delta\dot{X}_j \, dt = (i\pi/2) \sum_{k=1}^{n} \left(a_j^* \chi_{jk}(\omega) a_k - \right.$$

$$\left. - a_j \chi_{ik}(-\omega)\, a_k^*\right). \tag{13}$$

Exprimînd amplitudinile complexe **a** prin valorile lor absolute $\delta\mu$ și fazele φ, $a_j = \delta\mu_j e^{i\varphi_j}$, $\varphi_1 = 0$, rezultă:

$$W_j(\omega) = -\pi\delta\mu_j \sum_{k=1}^{n} \delta\mu_k \left(\chi_{jk}^{+}(\omega) \sin(\varphi_j - \varphi_k) + \right.$$

$$\left. + \chi_{jk}^{-}(\omega) \cos(\varphi_j - \varphi_k)\right). \tag{14}$$

Indicii $+$, $-$ corespund părților reale și imaginare, respectiv pare și impare în ω. Transferul total de căldură este:

$$\mathcal{S}(\omega) = \oint \delta\mu_1 \delta\dot{Q}/\mu_1 \, dt = \pi\delta\mu_1 \sum_{k=1}^{n} \delta\mu_k \left(-\chi_{1k}^{+} \sin\varphi_k + \right.$$

$$\left. + \chi_{1k}^{-} \cos\varphi_k\right). \tag{15}$$

Acesta este pînă în ordinul doi în δ egal cu $\oint \delta\mu_1 \delta\dot{S}\, dt$, în care S este entropia sistemului. Energiile medii stocate în diversele rezervoare în exces față de starea de referință sînt [1] egale cu părțile reale:

$$W_j'(\omega) = (\omega/2\pi) \oint \delta\mu_j \delta X_j \, dt = \overline{\delta\mu_j(t)\, \delta X_j(t)},$$

$$\mathcal{S}'(\omega) = (\omega/2\pi) \oint \delta\mu \delta Q/\mu_1 \, dt = \overline{\delta\mu_1(t)\, \delta Q(t)}/\mu_1. \tag{16}$$

Din teoria lui K u b o [1] se cunoaște că părțile reale și imaginare ale lui χ satisfac relațiile de dispersie tip Kramers-Kronig:

$$\chi^{+} = \mathcal{S}\chi^{-}, \qquad \chi^{-} = -\mathcal{S}\chi^{+}, \tag{17}$$

unde $\mathcal{S}$ este transformarea Hilbert:

$$(\mathcal{S}f)(\omega) = P\int_{-\infty}^{\infty} (d\omega'/\pi) f(\omega')/(\omega' - \omega).$$

Rezultă relațiile de dispersie:

$$W_j = \mathcal{S} 2\pi W_j', \qquad 2\pi W_j' = -\mathcal{S} W_j,$$

$$\mathcal{S} = -\mathcal{S}\, 2\pi\mathcal{S}', \qquad 2\pi\mathcal{S}' = \mathcal{S}\mathcal{S} \tag{18}$$

care exprimă cantitățile disipate în funcție de cele stocate în sistem. Potențialul mediu de exces $\overline{\delta\Phi(t)}$ se exprimă așadar în funcție de absorbția netă $\oint\delta\Phi$ pe un ciclu, prin relația: $2\pi\overline{\delta\Phi(t)} = \mathcal{S} \oint \delta\Phi$.

Afluxul de căldură în regiunea din ciclu pe care acesta este pozitiv datorită variației armonice a lui $\delta Q(t)$ în timp, este dublul amplitudinii maxime deci:

$$I_Q = \oint \delta\dot{Q} \, dt = (2\mu_1/\pi\delta\mu_1)((\mathcal{S}(\omega))^2 + (2\pi\mathcal{S}'(\omega))^2)^{1/2}. \tag{19}$$

De aici rezultă modul în care căldura stocată $\mathcal{S}$ contribuie la afluxul de energie. Pentru un ciclu Carnot reversibil are loc proporționalitatea $I_Q \sim \mathcal{S}$, deoarece $\mathcal{S}' \sim \oint \delta T \delta S \, dt = 0$. În funcționarea ca motor termic se urmărește maximizarea transferurilor în rezervoarele j, adică producerea de lucru mecanic maxim dintr-un aflux termic I_Q. Randamentele aproximative sînt:

$$\eta_j(\omega) = W_j/I_Q \tag{20}$$

și exprimă producerea de energie liberă utilă raportată la energia utilizată. În cazul unui sistem avînd numai două variabile independente X_1 și X_2, de exemplu în motorul termic clasic, cu $\mathbf{X} = (E, V), \mu = (T, -p)$, sau în reacții chimice oscilante cu doi intermediari, se ajustează defazajul φ dintre forțele termodinamice $\delta\mu(t) = (\delta\mu_1 \cos\omega t, \delta\mu_2 \cos(\omega t - \varphi))$ pentru a obține lucru mecanic $W(\omega)$ maxim.

În continuare se exprimă randamentul energetic utilizînd reprezentarea explicită a funcției de răspuns χ în funcție de parametrii fizici $\mathbf{\Gamma}$ și $\mathbf{L}$. În valorile acestor parametri fizici intervin deosebiri între alegerea unei stări de echilibru sau a unei stări staționare de neechilibru ca stare de referință, în jurul căreia se produc variații periodice. Extinderea teoremei fluctuație-disipație la stări staționare a fost prezentată recent în [2—6]. Maximizarea lui $W(\omega)$ determină o valoare a defazajului dată de:

$$tg\, \varphi(\omega) = -\chi_{21}^{+}(\omega)/\chi_{21}^{-}(\omega). \tag{21}$$

Introducînd-o în expresiile deduse rezultă pentru $\omega \geqslant o$ relațiile:

$$W(\omega) = -\pi(\delta\mu_2)^2\chi_{22}^{-}(\omega) + \pi\delta\mu_1\delta\mu_2\left(\left(\chi_{21}^{+}(\omega)\right)^2 + \right.$$

$$\left. + \left(\chi_{21}^{-}(\omega)\right)^2\right)^{1/2}$$

$$2\pi W'(\omega) = \pi(\delta\mu_2)^2\chi_{22}^{+}(\omega)$$

$$\mathcal{S}(\omega) = \pi(\delta\mu_1)^2\chi_{11}^{-}(\omega) + \pi\delta\mu_1\delta\mu_2\left(\chi_{12}^{+}(\omega)\chi_{21}^{+}(\omega) + \right. \tag{22}$$

$$\left. + \chi_{12}^{-}(\omega)\chi_{21}^{-}(\omega)\right)/\left(\left(\chi_{21}^{+}(\omega)\right)^2 + \left(\chi_{21}^{-}(\omega)\right)^2\right)^{1/2}$$

$$2\pi\mathcal{S}'(\omega) \simeq \pi(\delta\mu_1)^2\chi_{11}^{+}(\omega) - \pi\delta\mu_1\delta\mu_2\left(\chi_{12}^{-}(\omega)\chi_{21}^{+}(\omega) - \right.$$

$$\left. - \chi_{12}^{+}(\omega)\chi_{21}^{-}(\omega)\right)/\left(\left(\chi_{21}^{+}(\omega)\right)^2 + \left(\chi_{21}^{-}(\omega)\right)^2\right)^{1/2}$$

Alegerea optimă a fazei permite ca χ_{21} să maximizeze W și să nu determine stocarea lucrului mecanic același W'. Variațiile armonice ale parametrilor externi μ produc fluxuri care în general sînt ireversibile. În cazul funcționării reversibile, $\omega \to o$, cînd au loc relațiile $\chi^{-}(0) = 0$, $\mu_1\chi^{+}(0) = \mathbf{\Gamma}$, din formulele (22) rezultă:

$$W(0) = \mathcal{S}(0) = \pi\delta\mu_1\delta\mu_2\partial X_2/\partial\mu_1\,|_{\mu_2}$$

$$W'(0) = \frac{1}{2}(\delta\mu_2)^2\partial X_2/\partial\mu_2\,|_{\mu_1}, \tag{23}$$

$$\mathcal{S}'(0) = \frac{1}{2}(\delta\mu_1)^2\partial S/\partial\mu_1\,|_{\mu_2},$$

S-a notat $\delta S = \delta Q/\mu_1$, ceea ce este permis în cazul reversibil. Prima din aceste formule exprimă absența disipației, în ciclul reversibil. Randamentul este $\eta_j(\omega) = W_j/I_Q$, iar pentru $\omega \to 0$,

$$\eta(0) = \frac{\pi}{2}\frac{\delta\mu_1}{\mu_1}\Big/\left(1 + \left(\frac{\delta\mu_1}{\delta\mu_2}\frac{\partial\mu_2}{\partial\mu_1}\Big|_S\right)^2\right)^{1/2}. \quad (24)$$

În comparație cu randamentul ciclului Carnot egal cu $2\delta\mu_1/\mu_1$, acesta este redus printr-un factor $\pi/4$ datorită oscilațiilor armonice, și a rădăcinii pătrate care apare în formula (24).

Pentru sisteme cu două componente inversarea matricei din expresia funcției de răspuns poate fi efectuată explicit, rezultînd pentru susceptivitatea χ relația:

$$\mu_1\chi(\omega) = e^{i\psi(\omega)}\left(\Gamma(\omega) - \frac{i\omega}{\lambda^2}\mathbf{L}\right)\Big/(\Delta(\omega))^{1/2}. \quad (25)$$

Frecvențele caracteristice λ și s asociate cu matricea de relaxare $\mathbf{\Lambda} = \mathbf{L\Gamma}^{-1}$ sînt date de $\lambda^2 = \det \mathbf{\Lambda}$, și $s = Tr\mathbf{\Lambda}$, numitorul de rezonanță este:

$$\Delta(\omega) = \left(\varepsilon(\omega) - \frac{\omega^2}{\lambda^2}\right)^2 + \frac{\omega^2}{\lambda^4}(s - \omega^2 Tr(\mathbf{M}\cdot\mathbf{L}))^2 \quad (26)$$

unde

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \omega^2 Tr(\mathbf{M}\cdot\mathbf{\Gamma}) + \omega^4 det(\mathbf{M}\cdot\mathbf{\Gamma})$$

și unghiul $\psi(\omega)$ este dat de:

$$(\Delta(\omega))^{1/2}\cos\psi(\omega) = \varepsilon(\omega) - (\omega^2/\lambda^2)$$
$$(\Delta(\omega))^{1/2}\sin\psi(\omega) = (s - \omega^2 Tr(\mathbf{M}\cdot\mathbf{L}))\cdot\omega/\lambda^2 \quad (27)$$

și

$$\mathbf{\Gamma}(\omega) = \Gamma - \omega^2\, det\,(\mathbf{M}\cdot\mathbf{\Gamma})\mathbf{M}^{-1}.$$

Pentru $\mathbf{M} \to 0$, sistemul prezintă relaxare oscilatorie pentru $\lambda \gg s$, în timp ce pentru $s \gg \lambda$ este supraamortizat. Condiția $\lambda \gg s$ necesită o parte antisimetrică în $\mathbf{L}$.

Se observă că $\cos\psi$ este par în raport cu frecvența ω și $\sin\psi$ este impar în raport cu ω. Rezultă:

$$\mu_1\chi^+(\omega) = \left(\mathbf{\Gamma}(\omega)\cos\psi + \frac{\omega}{\lambda^2}\mathbf{L}\sin\psi\right)\Big/\Delta^{1/2}$$
$$\mu_1\chi^-(\omega) = \left(\mathbf{\Gamma}(\omega)\sin\psi - \frac{\omega}{\lambda^2}\mathbf{L}\cos\psi\right)\Big/\Delta^{1/2} \quad (28)$$

Această formă sugerează introducerea a patru unghiuri α_{ij} definite prin:

$$\cos\alpha_{ij} \sim \mathbf{\Gamma}_{ij}(\omega), \qquad \sin\alpha_{ij} \sim \frac{\omega}{\lambda^2}L_{ij}.$$

Se definesc γ_{ij} prin:

$$\left(\mathbf{\Gamma}_{ij}^2(\omega) + \frac{\omega^2}{\lambda^4}L_{ij}^2\right)^{1/2} = \mu_1\gamma_{ij}(\omega)\partial Y_i/\partial\mu_j,$$

unde

$$\gamma_{ij}(0) = 1$$

Rezultă pentru susceptivități relațiile:

$$\chi_{ij}^+(\omega) = (\partial Y_i/\partial\mu_j)(\gamma_{ij}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2})\cos(\psi - \alpha_{ij}), \text{ și}$$
$$\chi_{ij}^-(\omega) = (\partial Y_i/\partial\mu_j)(\gamma_{ij}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2})\sin(\psi - \alpha_{ij}), \quad (29)$$

din care împreună cu formulele (22) deduse pentru mărimile energetice globale se obține:

$$W(\omega) = -\pi(\delta\mu_2)^2(\partial X_2/\partial\mu_2)|_{\mu_1}(\gamma_{22}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2})\sin(\psi - \alpha_{22}) +$$
$$+\pi\delta\mu_1\delta\mu_2(\partial X_2/\partial\mu_1)|_{\mu_2}(\gamma_{21}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2}).$$
$$2\pi W'(\omega) = \pi(\delta\mu_2)^2(\partial X_2/\partial\mu_2)|_{\mu_1}(\gamma_{22}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2})\cos(\psi - \alpha_{22}).$$
$$\mathcal{S}(\omega) \simeq \pi(\delta\mu_1)^2(\partial S/\partial\mu_1)|_{\mu_2}(\gamma_{11}/(\Delta(\omega))^{1/2})\sin(\psi - \alpha_{11}) +$$
$$+\pi\delta\mu_1\delta\mu_2(\partial S/\partial\mu_2)|_{\mu_1}(\gamma_{12}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2})\cos(2\psi - \alpha_{12} - \alpha_{21}).$$
$$2\mathcal{S}'(\omega) \simeq \pi(\delta\mu_1)^2(\partial S/\partial\mu_1)|_{\mu_2}(\gamma_{22}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2})\cos(\psi - \alpha_{11}) -$$
$$-\pi\delta\mu_1\delta\mu_2(\partial S/\partial\mu_2)|_{\mu_1}(\gamma_{12}(\omega)/(\Delta(\omega))^{1/2})\sin(2\psi - \alpha_{12} - \alpha_{21}) \quad (30)$$

Afluxul de energie liberă este:

$$I_Q(\omega) = (2\mu_1/(\Delta(\omega))^{1/2})\left(\left(\delta\mu_1\left(\frac{\partial S}{\partial\mu_1}\right)\Big|_{\mu_2}\gamma_{11}(\omega)\right)^2 + \right.$$
$$+\left(\delta\mu_2\left(\frac{\partial S}{\partial\mu_2}\right)\Big|_{\mu_1}\gamma_{12}(\omega)\right)^2 -$$
$$-2\delta\mu_1\delta\mu_2\frac{\partial S}{\partial\mu_1}\Big|_{\mu_2}\frac{\partial S}{\partial\mu_2}\Big|_{\mu_1}\gamma_{11}(\omega)\gamma_{12}(\omega)\sin(\psi + \quad (31)$$
$$\left. + \alpha_{11} - \alpha_{12} - \alpha_{21})\right)^{1/2}$$

În expresia randamentului energetic $\eta = W/I_Q$ numitorul de rezonanță se simplifică.

În ipoteza $\mathbf{M} = 0$, unghiurile $\psi(\omega)$ și $\alpha_{ij}(\omega)$ cresc monoton de la 0 în $\omega = 0$ la π și $\pi/2$ respectiv, pentru $\omega \to \infty$. Atît $\sin(\psi - \alpha_{11})$ cît și $\sin(\psi - \alpha_{22})$ sînt $\geqslant 0$ pe toată scala frecvențelor deci primii termeni din W și $\mathcal{S}$ au contribuții pozitive la disipația de energie liberă. Termenii de interacțiune din disipația $\mathcal{S} - W$ proporționali cu $\delta\mu_1\delta\mu_2$ se reduc cînd $\omega \to 0$. Formulele obținute, care exprimă mărimile energetice în funcție de susceptivitățile sistemului liniarizat sînt utile în analiza sistemelor cu relaxare oscilatorie pentru oscilații mici. Pentru sistemele neliniare, cu oscilații de tip ciclu limită, este necesară folosirea în expresia disipației a soluțiilor sistemului de ecuații neliniare.

2. Analiza sistemului oscilatoriu de reacții glicolitice. Comparația cu motoarele termice

Pe baza formalismului termodinamic dezvoltat se va studia un model cinetic cu două observabile, al unui sistem conectat cu două rezervoare, în condițiile variației ciclice, armonice, a parametrilor externi. Fluxul net transportat prin sistem depinde de caracteristicile răspunsului χ și de specificarea modului de variație: amplitudinile $\delta\mu_1$, $\delta\mu_2$, frecvența ω și faza relativă φ. Se vor determina maximele randamentului și ale puterii produse, precum și minimele în pierderile prin disipație, pentru un sistem chimic sau motor termic, care evoluează în jurul unei stări de referință departe de echilibru, ecuațiile cinetice neavînd termeni inerțiali.

Departe de echilibru, cînd teorema fluctuație-disipație nu se aplică în forma clasică, partea antisimetrică **A** din matricea lui Onsager **L** este asemănătoare unei elasticități intrinseci a sistemului cu stimul armonic.

Cazul ce corespunde motorului termic se obține pentru variabilele termodinamice **X** și μ reprezentate respectiv prin $\mathbf{X} = (E, V)$ și $\mu = (T, -p)$. Pentru sistemele chimice oscilatorii stimulate armonic, izoterme, variabilele **X** reprezintă concentrațiile speciilor, iar μ potențialele chimice.

Se consideră următoarea schemă de conversie a energiei chimice, care poate reprezenta întregul mecanism al reacției biochimice oscilatorii de glicoliză (descompunerea zahărului cu stocarea energiei în molecule de *ATP*) sau orice parte din acest mecanism: $A \rightleftarrows X_1 \rightleftarrows X_2 \rightleftarrows \cdots \rightleftarrows X_n \rightleftarrows B$, unde A reprezintă concentrația speciilor prin care se realizează pompajul, iar B rezervorul de specii produse în reacție. Constantele cinetice ale primei reacții sînt k_0, cu indici crescători pînă la ultima reacție: k_n, iar pentru reacțiile inverse constantele sînt notate barat. Reacțiile interioare ale acestui lanț pot avea neliniarități arbitrare. Se face ipoteza $\mu_A^s \geqslant \mu_B^s$ pentru potențialele chimice într-o stare de referință, care este starea de echilibru $\mu_A^s = \mu_B^s$, sau starea staționară cu un flux net între rezervoarele A și B. Schimburile între rezervoare și sistem sînt descrise de fluxurile

$$j_A = k_0 A - \bar{k}_0 X_1, \; j_B = k_n X_n - \bar{k}_n B, \tag{32}$$

cu ecuația de conservare $j_A = j_B = j^s$ într-o stare staționară. Fluxurile sînt determinate de vitezele etapelor de reacție care cuprind rezervoarele A și B. Se consideră că fluxul j_A provine din rezervorul A și că fluxul j_B intră în rezervorul B. Fluxurile medii de putere de la rezervorul A spre rezervorul B sînt:

$$P_A = \frac{\omega}{2\pi} \oint \mu_A(t) j_A(t)\, \mathrm{d}t, \quad P_B = \frac{\omega}{2\pi} \oint \mu_B(t) j_B(t)\, \mathrm{d}t \tag{33}$$

Mărimea $D_{AB} = P_A - P_B$ reprezintă disipația, adică energia medie disipată în unitatea de timp pe un ciclu de operare și este pozitivă datorită principiului al doilea al termodinamicii.

În comparație cu un motor termic [9] la care mărimile analoge sînt fluxul disponibil oferit de rezervorul de căldură: $\frac{\omega}{2\pi T} \oint \delta T \delta \dot{Q}\, \mathrm{d}t$, și puterea mecanică utilizată: $\frac{\omega}{2\pi} \oint \delta p\, \delta \dot{V} \mathrm{d}t$, există o deosebire esențială. În timp ce motorul termic oscilează în jurul unei stări de referință care este o stare de echilibru, oscilațiile chimice sînt suprapuse pe o stare staționară:

$$P_A^s = \mu_A^s j^s, \; P_B^s = \mu_B^s j^s, \; D_{AB}^s = \left(\mu_A^s - \mu_B^s\right) j^s. \tag{34}$$

O altă deosebire între motorul termic și sistemul chimic constă în aceea că echilibrul are două grade de libertate în motor (p și T), dar numai unul în sistemul chimic, în care echilibrul necesită $\mu_A = \mu_B$. Disipația este minimă pentru $\omega \to 0$, cînd $\delta\mu_A(t)$ și $\delta\mu_B(t)$ și deci și $\delta j_A(t) = \delta j_B(t)$ oscilează cu aceeași fază.

Dacă prin funcționarea în regim oscilatoriu disipația poate scădea sub valoarea sa la $\omega = 0$, atunci este favorabilă funcționarea la frecvențe $\omega \neq 0$. O măsură cantitativă a acestui cîștig energetic este reducerea relativă a disipației în raport cu funcționarea la $\omega = 0$. O definiție pentru randament care să aibă valoarea 1 pentru funcționare optimă este:

$$\bar{\eta}(\omega) = -\delta D_{AB}(\omega)/D_{AB}(0) \tag{35}$$

în care δD_{AB} este disipația evaluată în raport cu disipația medie a sistemului în starea staționară de referință din care provine ciclul limită al sistemului oscilant. În continuare se analizează această mărime pentru diverse sisteme în căutarea condițiilor pentru ca randamentul să fie optim.

Profilul energiei libere în reacția de glicoliză prezintă trei salturi [10—12]. Din acest profil de energie rezultă că etapele de reacție cele mai pronunțat ireversibile sînt cea inițială și finală, iar etapa de reacție de la mijlocul mecanismului de reacție este moderat ireversibilă. Cele trei etape de reacție sînt cuplate cu rezervorul de ATP, molecule care stochează energia liberă biochimică. Stocarea de energie liberă în materiale biologice ca ATP, reprezintă un minim de potențial în mecanismul reacției de glicoliză.

Mărimile P_A, P_B și $\bar{\eta}(\omega)$ pentru un sistem chimic de conversie a energiei de tipul reacției de glicoliză, pentru care $n = 2$, vor fi calculate în ipoteza oscilației armonice a concentrației reactanților inițiali și a produșilor de reacție:

$$A = A^s + a\cos\omega t, \; B = B^s + b\cos(\omega t - \varphi), \tag{36}$$

cu amplitudinile a, b, frecvența ω și defazajul φ. Se studiază cinetica în aproximația liniară, numai într-o vecinătate a stării staționare, în care concentrațiile speciilor intermediare evoluează după ecuațiile:

$$\begin{pmatrix} \delta\dot{X}_1 \\ \delta\dot{X}_2 \end{pmatrix} + \Lambda \begin{pmatrix} \delta X_1 \\ \delta X_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_0 a\cos\omega t \\ k_2 b^b \cos(\omega t - \varphi) \end{pmatrix} \tag{37}$$

unde $\mathbf{\Lambda}$ este o matrice de relaxare.

Soluțiile periodice ale acestui sistem de ecuații sînt:

$$\delta X_1(t) = \left(\left(\Lambda_{22}^2 + \omega^2\right)^{1/2} k_0 a \cos(\omega t + \alpha_2 - \right.$$
$$\left. - \psi)\right) - \Lambda_{12}\bar{k}_2 b\cos(\omega t - \varphi - \psi))/\lambda^2 (\Delta(\omega))^{1/2}$$
$$\delta X_2(t) = \left(-\Lambda_{21} k_0 a\cos(\omega t - \psi) + \left(\Lambda_{11}^2 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \omega^2\right)^{1/2} k_2 b\cos(\omega t - \varphi + \alpha_1 - \psi)\right)/\lambda^2 (\Delta(\omega))^{1/2} \tag{38}$$

în care $\lambda^2 = \det \mathbf{\Lambda}$. Notînd $s = Tr\,\mathbf{\Lambda}$, $\Delta(\omega) = (1 - \omega^2/\lambda^2)^2 + \omega^2 s^2/\lambda^4$, defazajul intrinsec ψ al lui δX_2 față de δA în cazul $b = 0$, sau defazajul lui δX_1 față de δB în cazul $a = 0$ adică pentru oscilații numai în concentrația B, rezultă din:

$$\cos\psi = (1 - \omega^2/\lambda^2)/(\Delta(\omega))^{1/2}, \; \sin\psi = (\omega s/\lambda^2)/(\Delta(\omega))^{1/2} \tag{39}$$

Cînd ω crește de la valoarea 0 la ∞, ψ crește de la 0 la π, iar pentru $\omega = \lambda$ se obține $\psi = \pi/2$. Celelalte faze relative α_1, α_2 definite prin:

$$\cos \alpha_i = \Lambda_{ii} / \left(\Lambda_{ii}^2 + \omega^2\right)^{1/2}, \quad \sin \alpha_i = \omega / \left(\Lambda_{ii}^2 + \omega^2\right)^{1/2} \tag{40}$$

cresc de la $\alpha_i = 0$ la $\omega = 0$ pînă la $\alpha_i = \pi/2$ pentru $\omega \to \infty$. Faza α_1 este defazajul lui δX_1 în raport cu δX_2 în răspunsul sistemului numai la variații δB, și α_2 determină defazajul lui δX_2 față de δX_1 în răspunsul sistemului numai la variații δA. În ipoteza că rezervoarele sînt ideale:

$$\delta \mu_A = k_B T \, \delta A/A, \quad \delta \mu_B = k_B T \, \delta B/B \tag{41}$$

prin evaluarea integralelor pentru P_A, P_B sau $\delta_{A,B} = P_{A,B} - P^s_{A,B}$, în funcție de fluxurile $j_A^+ = k_0 A^s$, $j_B^- = \bar{k}_2 B^s$ și de parametrii adimensionali $\delta p_{A,B}$ definiți prin:
$\delta p_{A,B} = (A^s B^s/ab)\left((2/k_B T)/\left(j_A^+ j_B^-\right)^{1/2}\right)\delta P_{A,B}$, se obține:

$$\delta p_A = R\left(1 - \frac{\bar{k}_0 \left(\Lambda_{22}^2 + \omega^2\right)^{1/2}}{\lambda^2 (\Delta(\omega))^{1/2}} \cos(\psi - \alpha_2)\right) + \\ + \left(j_B^-/j_A^+\right)^{1/2} \frac{\bar{k}_0 \Lambda_{12}}{\lambda^2 (\Delta(\omega))^{1/2}} \cos(\psi + \varphi) \tag{42}$$

$$\delta p_B = -\left(j_A^+/j_B^-\right)^{1/2} \frac{k_2 \Lambda_{21}}{\lambda^2 (\Delta(\omega))^{1/2}} \cos(\psi - \varphi) - \\ - \frac{1}{R}\left(1 - \frac{k_2 \left(\Lambda_{11}^2 + \omega^2\right)^{1/2}}{\lambda^2 (\Delta(\omega))^{1/2}} \cos(\psi - \alpha_1)\right)$$

în care R este proporțional cu raportul amplitudinilor a și b: $R = (aB^s/A^s b)\left(j_A^+/j_B^-\right)^{1/3}$. Termenul proporțional cu R din expresia lui δp_A este mereu pozitiv, deci micșorează randamentul energetic. Termenul proporțional cu $1/R$ din δp_B este mereu negativ, micșorează energia produsă, deci și randamentul. Acești termeni reprezintă pierderile asociate cu oscilațiile în A și B. Efectul lor combinat poate fi minimizat pentru $R \sim 1$. Termenii de cuplaj proporționali cu Λ_{12} și Λ_{21} depind de defazajul φ. Prin minimizarea disipației D_{AB} care este proporțională cu producția totală de entropie, în raport cu φ, rezultă:

$$\operatorname{tg} \varphi = \left(j_A^+ k_2 \Lambda_{21} - j_B^- \bar{k}_0 \Lambda_{12}\right)/\left(j_A^+ k_2 \Delta_{21} + j_B^- \bar{k}_0 \Lambda_{12}\right) \operatorname{tg} \psi. \tag{43}$$

Considerînd cazul unei reacții simple monomoleculare între speciile intermediare: $X_1 \rightleftarrows X_2$ cu constante de viteză k_1 și respectiv $\bar{k}_1$, au loc relațiile $\Lambda_{21} = -k_1$, și $\Lambda_{12} = -\bar{k}_1$ deci $\operatorname{tg} \varphi = \left((j^+ - j^-)/(j^+ + j^-)\right) \operatorname{tg} \psi$, în care: $j^+ = k_0 k_1 k_2 A^s/\lambda^2$ și $j^- = \bar{k}_0 \bar{k}_1 \bar{k}_2 B^s/\lambda^2$. În vecinătatea stării de echilibru: $j^+ \approx j^-$, deci $|\operatorname{tg} \varphi| \ll |\operatorname{tg} \psi|$. Așadar, disipația este minimă pentru $\varphi \approx 0$, la frecvențe mici $\omega < \lambda$, și pentru $\varphi \approx \pi$ la frecvențe mari $\omega > \lambda$. Departe de echilibru are loc relația $j^- \ll j^+$ și deci $\varphi \approx \psi$ pentru faza optimă.

În continuare se analizează dependența de frecvență a expresiilor δp_A, δp_B. În etapa a treia din modelul cinetic al sistemului de reacție glicolitic, în care, așa cum s-a menționat, are loc o scădere pronunțată a entalpiei libere (potențial chimic), are loc relația $\mu_1 - \mu_2 = \delta \gg k_B T$, pentru o reacție de tipul $X_1 \rightleftarrows X_2$. În ipoteza că reacțiile $A \rightleftarrows X_1$ și $X_2 \rightleftarrows B$ de cuplare cu rezervoarele exterioare de substanțe sînt la echilibru, considerînd sistemul liniar $X_1 \rightleftarrows X_2$ în care predomină efectul de disipație, concentrațiile staționare în timp sînt:

$$X_1^s = K_0 A, \quad X_2^s = K_1 \exp(-\delta/k_B T) X_1^s, \quad B^s = K_2 X_2^s \tag{44}$$

unde $K_i = k_i/\bar{k}_i$ sînt constantele de echilibru. Numărul $K = K_1 \exp(-\delta/k_B T)$ este un parametru care prezintă interes. $K \approx 1$ corespunde situației în care concentrațiile corespunzătoare stării staționare ale lui X_1 și X_2 sînt egale, în timp ce pentru starea de echilibru este necesar ca $X_2 \gg X_1$. Pentru fluxurile j^+, j^- rezultă $j^+ - j^- \approx \gamma j^+ = \gamma k_0 A^s$, $\gamma \ll 1$. Așadar minimul disipației are loc pentru $\varphi = \psi$. Considerînd relația $\gamma \ll 1$ rezultă că $\exp(-\delta/k_B T) \ll 1$, $j_A^+ \approx \approx j_B^-$, și puterile disipate se reduc la

$$\delta p_A = R(\gamma + \bar{\omega}^2)/(1 + \bar{\omega}^2)$$

$$\delta p_B = (\gamma/((1+\bar{\omega}^2)(1 + (K\bar{\omega})^2)^{1/2} - (K\bar{\omega})^2/R(1 + (K\bar{\omega})^2) \tag{45}$$

în care $\bar{\omega} = \omega/\bar{k}_0$. Disipația în regim oscilatoriu $\delta D_{AB}(\omega) = \delta P_A(\omega) - \delta P_B(\omega)$ este monoton crescătoare cu ω, deci randamentul sistemelor cu mecanism intrinsec liniar nu poate fi îmbunătățit prin introducerea oscilatorie a reactanților.

Dacă însă sistemul are un mecanism de reacție descris de ecuații neliniare, cu posibilitatea de producere a oscilațiilor de concentrație, matricea de relaxare $\mathbf{\Lambda}$ se poate scrie $\mathbf{\Lambda} = \mathbf{L}\,\mathbf{\Gamma}^{-1}$, $\Gamma_{ij} = \langle \delta X_i \, \delta X_j \rangle$ fiind corelațiile statice ale fluctuațiilor și $\mathbf{L}$ analogul matricei de transport a lui Onsager. La echilibru matricea $\mathbf{L}$ este simetrică deci nu poate avea valori proprii complexe. Departe de echilibru, unde simetria la reflexii în timp este ruptă, apare în general o parte antisimetrică

$$\mathbf{A} = (\mathbf{L} - \mathbf{L}^T)/2 \tag{46}$$

care produce o relaxare oscilatorie către starea staționară, dacă $|\mathbf{A}_{12}|$ este destul de mare pentru ca să aibă loc relația $(\det \mathbf{\Lambda})^{1/2} = \lambda > s/2 = (Tr\ \mathbf{\Lambda})/2$ Mărimea A este analizată, în alt context, și în lucrarea [13]. Datorită ireversibilității pronunțate există relația $\mu_1 - \mu_2 = \delta \gg k_B T$. Pentru sistemul de reacție monomoleculară $X_1 \rightleftarrows X_2$ rezultă:

$$\mathbf{\Lambda} = \frac{1}{2}(j^+ - j^-)\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \tag{47}$$

Pentru ca inegalitatea menționată să aibă loc sînt necesare în afara acestei asimetrii, neliniarități în mecanismul de reacție. Pentru exemplul discutat se consideră matricea $\mathbf{\Lambda}$ pentru $\gamma \to 0$ care este

$$\bar{k}_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1/K \end{pmatrix}, \tag{48}$$

şi prin adăugarea unor termeni nediagonali care introduc ireversibilitatea semiempiric, aceasta devine

$$\Lambda = k_0 \begin{pmatrix} 1 & \nu/K \\ -\nu & 1/K \end{pmatrix} \tag{49}$$

Aici ν este frecvenţa intrinsecă a oscilaţiilor libere în absenţa stimulului oscilatoriu. Partea antisimetrică este

$$\mathbf{A} = \nu \bar{k}_0 X_1^s \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{50}$$

Din expresia postulată pentru $\mathbf{\Lambda}$ rezultă raportul $s/\lambda = (K^{1/2} + 1/K^{1/2})/(1 + \nu^2)^{1/2} \leqslant 1$, deci relaţia $\nu > K^{1/2} + 1/K^{1/2}$, caracterizează relaxarea oscilatorie. Aşadar condiţia pe care trebuie să o satisfacă partea antisimetrică este cea mai slabă în cazul $K = 1$ sau $X_1^s = X_2^s$ de unde rezultă pentru puterea disipată în etapele de reacţie în care intervin rezervoarele de specii A şi B:

$$\delta p_A = R\left(1 - \frac{1 + \nu^2 + \bar{\omega}^2}{\Delta_\nu(\bar{\omega})}\right) - \frac{\nu}{(\Delta_\nu(\bar{\omega}))^{1/2}} \frac{(1 + \nu^2 - \bar{\omega}^2)^2 - 4\bar{\omega}^2}{\Delta_\nu(\bar{\omega})}$$

$$\delta p_B = \frac{\nu}{(\Delta_\nu(\bar{\omega}))^{1/2}} - \frac{1}{R}\left(1 - \frac{1 + \nu^2 + \bar{\omega}^2}{\Delta_\nu(\bar{\omega})}\right) \tag{51}$$

în care numitorul de rezonanţă $\Delta_\nu(\bar{\omega}) = (1 + \nu^2 - \bar{\omega}^2)^2 + 4\bar{\omega}^2$, furnizează relaţia între frecvenţa stimulului $\bar{\omega}$ şi frecvenţa intrinsecă ν (ν este valoarea de bifurcaţie a soluţiilor ecuaţiei diferenţiale şi rezultă din valorile proprii ale ecuaţiilor de evoluţie linearizate [15]) necesară pentru a reduce disipaţia sau a mări randamentul. Pentru o asimetrie suficient de mare, la valoarea $\bar{\omega} = \lambda/\bar{k}_0 = (1 + \nu^2)^{1/2}$ pentru care $\delta p_A \approx (R + 1)/2$ şi $\delta p_B \approx (1 - 1/R)/2$ are loc rezonanţa. Într-o zonă îngustă în jurul valorii $\bar{\omega} = \lambda/\bar{k}_0$ în care defazajul între X_1 şi X_2 este apropiat de $\pi/2$, randamentul de conversie a energiei libere în etapa a treia din lanţul reacţiei de glicoliză este maxim.

Pentru a estima ordinul de mărime a efectului oscilaţiilor se observă că creşterea puterii rezultate în etapa a treia a reacţiei la rezonanţă este $\delta p_B \approx$ $\approx (1 - 1/R)/2$ sau $\delta P_B = \frac{a}{A^s}\frac{b}{B^s}(j_A^+ j_B^-)^{1/2}\left(1 - \frac{1}{R}\right) k_B T/4$. În comparaţie cu disipaţia între A şi B care în modelul ales este:

$$D_{AB}^s = (\mu_A^s - \mu_B^s) j^s \approx \gamma k_0 A^s (\mu_A^s - \mu_B^s)$$

se obţine:

$$\delta P_B / D_{AB}^s \approx \frac{a}{A^s}\frac{b}{B^s}\frac{k_B T}{\gamma(\mu_A^s - \mu_B^s)}\left(1 - \frac{1}{R}\right)/4 \tag{52}$$

$\gamma \ll 1$ este raportul între fluxul net j^+ şi fluxul iniţial j_A^+. Pentru oscilaţii mari în amplitudine: $a/A^s \sim$ $\sim b/B^s \sim 1$, şi $R \sim 2$, γ $(\mu_A^s - \mu_B^s)/k_B T \sim 1$, iar $\delta P_B/D_{AB}^s$ rezultă că ia valori în intervalul 0,1—0,2. În sistemul de reacţie de glicoliză aceasta este disipaţia numai în etapa a treia de reacţie. Saltul total de energie liberă este însă dublu, deci creşterea în randamentul global datorită efectului de rezonanţă este de 5—10%.

3. Analiza modelelor Higgins şi Selkov

Se analizează în continuare modelul Higgins, un model cinetic realist al reacţiei care produce primul salt în energia liberă, menţionat, în lanţul reacţiei de glicoliză. Mecanismul de reacţie este:

$$A \rightleftarrows X \overset{E}{\underset{E'}{\rightleftarrows}} Y \longrightarrow B \tag{53}$$

în care A este concentraţia de glucoză. Etapele enzimatice au cinetică de tip Michaelis-Menten: $X + E \rightleftarrows$ $\rightleftarrows EX$, cu constante de viteză directă k_1 şi inversă $\bar{k}_1$ $EX \rightleftarrows E + Y$, cu constantă de viteză k_2, $Y + E' \rightleftarrows$ $\rightleftarrows E'$ Y, cu constante de viteză k_1' şi respectiv $\bar{k}_1'$, şi $E'Y \rightarrow E' + B$, cu constantă k_2'. Constantele Michaelis-Menten sînt $K_m = (k_2 + \bar{k}_1)/k_1$, $K_m' = (k_2' + \bar{k}_1')/k_1'$ şi vitezele maxime de reacţie $V_m = k_2 E_T$, $V_m' = k_2' E_T'$ în care E_T şi E_T' sînt concentraţiile totale ale enzimelor E şi E'. Are loc şi o reacţie de activare a enzimei: $E^i + Y \rightleftarrows E$, cu constante de viteză k_3, respectiv $\bar{k}_3$, E^i fiind forma inertă a enzimei E. Vitezele de reacţie sînt

$$\begin{aligned} &\text{pentru } A \rightleftarrows X\text{: } v_1 = k_0 A - \bar{k}_0 X \\ &\text{pentru } X \rightarrow Y\text{: } v_2 = V_m XY/Y(X + K_m) + r \\ &\text{pentru } Y \rightarrow B\text{: } v_3 = V_m' Y/(Y + K_m') \end{aligned} \tag{54}$$

în care $r = K_m \bar{k}_3/k_3$. S-a făcut ipoteza concentraţiilor cvazi-staţionare de enzime. Folosind notaţiile: $X/K_m \rightarrow$ $\rightarrow K$, $Y/K_m' \rightarrow Y$, $tV_m/K_m' \rightarrow t$, evoluţia concentraţiilor de intermediari este:

$$\dot{X} = z^{-1}(v_1 - v_2), \quad \dot{Y} = v_2 - v_3 \tag{55}$$

în care:

$$v_1 = kA - \bar{k}X, \quad v_2 = XY/Y(X + 1) + \alpha, \quad v_3 = \beta Y/1 + Y \tag{56}$$

$\alpha = r/K_m K_m'$, $z = K_m/K_m'$, $\bar{k} = \bar{k}_0 K_m/V_m$, $\beta =$ $= V_m'/V_m$, $k = k_0/V_m$. Pentru $z = 1$, din ecuaţiile stării staţionare: $\dot{X} = 0$, $\dot{Y} = 0$, rezultă:

$$Y_s = (\beta\alpha + X_s)/(X_s(1 - \beta) - \beta) = (kA - \bar{k}X_s)/(X_s - (kA - \bar{k}X_s)(X_s + 1)) \tag{57}$$

Neliniarităţile ecuaţiilor cinetice dau posibilitatea producerii de oscilaţii în concentraţia speciilor X, Y. Variind oscilatoriu concentraţia reactantului iniţial A viteza de reacţie $A \rightleftarrows X$ este:

$$v_1' = k(A + a\cos\omega t) - \bar{k}X, \tag{58}$$

Energia liberă medie disipată în decursul perioadei τ a oscilaţiilor din răspunsul substratului X este

$$D(\omega) = \tau^{-1}\int_0^\tau \left(v_1'(\mu_A - \mu_X) + v_2(\mu_X - \mu_Y) + v_3(\mu_Y - \mu_B)\right) dt, \tag{59}$$

Se observă că:

$$\int_0^\tau (v_2 - v_1')\,\mu_X\,dt = -\int_{X(t=0)}^{X(t=\tau)} \mu_X\,dX = 0, \text{ şi}$$

$$\int_0^\tau (v_3 - v_2)\,\mu_Y\,dt = -\int_{Y(t=0)}^{Y(t=\tau)} \mu_Y\,dY = 0$$

Rezultă:

$$D(\omega) = \tau^{-1}\int_0^\tau v_1'\,\mu_A\,dt - \tau^{-1}\int_0^\tau v_3\,\mu_B\,dt = \quad (60)$$

$$= \tau^{-1}\int_0^\tau v_1\,\mu_A\,dt - \bar{v}\,\mu_B,$$

μ_B fiind constant, $\bar{v}$ este fluxul mediu:

$$v = \tau^{-1}\int_0^\tau v_3\,dt = \tau^{-1}\int_0^\tau v_2\,dt = \tau^{-1}\int_0^\tau v_1'\,dt, \quad (61)$$

Termenul întîi din expresia energiei libere disipată reprezintă afluxul de energie liberă pe unitatea de timp, şi termenul al doilea energia liberă produsă în sistemul de reacţie pe unitatea de timp. Efectul oscilaţiilor de concentraţie A se determină faţă de o stare staţionară de referinţă supusă la acelaşi aflux mediu $\bar{v}$ de molecule de tip A dar care au o energie liberă medie care în ipoteza soluţiilor ideale este dată de relaţia:

$$\bar{\mu}_A = \tau^{-1}\int_0^\tau \mu_A\,dt = \mu_A^0 + RT\ln A + RT\ln((1 + (1 - a^2/A^2)^{1/2})/2), \quad (62)$$

Disipaţia medie în această stare staţionară de referinţă este:

$$D = \bar{v}(\bar{\mu}_A - \mu_B) \quad (63)$$

Disipaţia de exces provine dintr-un aflux suplimentar de energie, în modul în care decurge reacţia datorită concentraţiilor oscilatorii ale speciei A, şi se scrie:

$$\delta D(\omega) = \tau^{-1}\int_0^\tau (v_1' - \bar{v})\,RT\ln\left(1 + \frac{a}{A}\cos\omega t\right)dt. \quad (64)$$

Oscilaţiile substratului de reacţie sînt descrise de:

$$X = X_s + \frac{\partial X_s}{\partial A}\,a\cos\omega t. \quad (65)$$

în limita $\omega \to 0$. Rezultă:

$$\delta D|_{\omega\to 0} = \left(ka - \bar{k}\,\frac{\partial X_s}{\partial A}\,a\right)(1-(1-a^2/A^2)^{1/2})/(a/A). \quad (66)$$

Pentru amplitudini mici ale oscilaţiilor concentraţiei A, prin dezvoltarea membrului drept în serie de puteri ale lui a^2/A^2 în ordinul întîi rezultă:

$$\delta D|_{\omega\to 0} = \left(ka - \bar{k}\,\frac{\partial X_s}{\partial A}\,a\right)a/2A \quad (67)$$

În ipoteza absenţei reacţiei inverse de la substratul de reacţie X la specia reactantă A, disipaţia de exces este:

$$\delta D = ka\int_0^\tau \cos\omega t\,\ln\left(1 + \frac{a}{A}\cos\omega t\right)dt,\ \bar{k} = 0 \quad (68)$$

deoarece $\bar{v} = kA$. S-a făcut ipoteza că perioada răspunsului τ este un multiplu al perioadei de oscilaţie $2\pi/\omega$ a concentraţiei speciei A, adică ipoteza sincronizării subarmonice. Integrala din membrul drept se evaluează exact şi se obţine:

$$\delta D = ka(1 - (1 - a^2/A^2)^{1/2})/(a/A),\ \bar{k} = 0 \quad (69)$$

care este independentă de ω. Randamentul este $\bar{\eta}(\omega) = 0$, pentru $\bar{k} = 0$, deci cînd mecanismul de conexiune inversă cuprinzînd speciile X şi Y nu influenţează concentraţia substratului de reacţie adică $\bar{k} = 0$, atunci nu există posibilitatea de control a disipaţiei.

Un alt mecanism de control al reacţiilor chimice în afară de circuitele de conexiune inversă este autocataliza. Favorizarea producerii unei specii chimice de prezenţa ei însăşi induce o neliniaritate în ecuaţiile cinetice care permite producerea de oscilaţii de concentraţie. Mecanismul propus de Selkov [11] pentru reacţia de glicoliză este:

$$A \rightleftarrows S,\ S + 2P \rightleftarrows 3P,\ P \rightleftarrows B, \quad (70)$$

în care constantele cinetice sînt respectiv k_1, k_2, k_3 şi notate barat pentru reacţiile inverse. Ecuaţiile cinetice în variabilele adimensionale $k_3 t \to t$, $S/N \to s$, $P/N \to p$, $N = (k_3/k_2)^{1/2}$, $\varkappa = \bar{k_1}/k_3$, $\bar{K_2} = \bar{k_2}/k_2$, unde s-au păstrat notaţiile modelului propus de Selkov, capătă forma:

$$\dot{s} = \dot{s}^f + \dot{s}^{int} = a - \varkappa s - sp^2 + \bar{K}_2 p^3,\ \dot{p} = \dot{p}^f + \dot{p}^{int} = -p + b + sp^2 - \bar{K}_2 p^3 \quad (71)$$

Parametrii de control pentru acest sistem sînt: $s = k_1 A(k_3 N)^{-1}$, $b = \bar{k}_3 B(k_3 N)^{-1}$, care reprezintă concentraţiile speciilor din rezervoarele iniţiale, respectiv de produşi de reacţie. Parametrul $\bar{K}_2$ se poate considera $\bar{K}_2 = 1$. Concentraţiile stării staţionare sînt $a = \varkappa b$, $s = p = b$. Pentru valori arbitrare ale lui a, b, stările staţionare sînt soluţiile ecuaţiei de gradul 3:

$$(1 + \varkappa)p_0^3 - (a + b)\,p_0^2 + \varkappa p_0 - \varkappa b = 0 \quad (72)$$

şi $\varkappa s_0 = a + b - p_0$. În funcţie de valorile lui a şi b, pentru $\varkappa$ fixat, această ecuaţie poate avea una sau trei soluţii reale. Domeniile de soluţii sînt delimitate de parametrii critici:

$$b_c = (3\varkappa)^{1/2}/(9(1 + \varkappa)^{1/2}),\ a_c = (8 + 9\varkappa)\,b_a. \quad (73)$$

Fluxul pentru modelul Selkov în variabilele transformate este $j = p_0 - b$, iar afinitatea este $\Delta\mu_{AB} = k_B\,T\ln(a/\varkappa b)$.

Energia liberă Gibbs disipată în unitatea de timp pentru funcţionare staţionară este:

$$D^s = J\,\Delta\mu = k_3 Nj\,\Delta\mu_{AB} \quad (74)$$

și poate fi partiționată pentru cele trei etape de reacție ale modelului Selkov. Funcționarea oscilatorie a modelului Selkov este descrisă de diferența între disipația în regim oscilatoriu și disipația în starea staționară instabilă din care s-a bifurcat [15] ciclul limită:

$$D_{SP}^{osc} - D_{SP}^{s} = \tau^{-1} \int_0^{\tau} j_{SP} \, (\mu_S - \mu_P) \, dt - j_{SP}^{s} \left(\mu_S^{s} - \mu_P^{s} \right) \tag{75}$$

în care $j_{SP} = k_2 SP^2 - \bar{k}_2 P^3$. Prin evaluarea numerică pentru valoarea parametrului $a = 0{,}52$, a rezultat că disipația în această etapă de reacție este mai redusă cu aproximativ 10% față de valoarea în stare staționară. Disipația din etapa oscilatorie finală este mai mare ca în stare staționară:

$$D_{PB} = \tau^{-1} \int_0^{\tau} (k_3 P - \bar{k}_3 B) \, (\mu_P - \mu_B) \, dt \tag{76}$$

Termenul proporțional cu $\bar{k}_3$ este foarte mic în condiții departe de echilibru. Termenul principal este $\int_0^{\tau} P \mu_P dt$ în care P și μ_P oscilează în fază și măresc D_{PB}^{osc} în raport cu D_{PB}^{s}. În etapa inițială $A \rightleftarrows S$, diferența disipațiilor $D_{AS}^{osc} - D_{AS}^{s}$ nu are un semn constant pentru diferite valori ale parametrului a. În cazul sistemului de reacție stimulat cu un aflux periodic din reactantul A, $a(t) = a + \delta a \cos \omega_a t$, sistemul poate fi sincronizat pe frecvența ω_a sau pe o subarmonică ω_a/m. Cînd $\omega_a \sim m \omega_0/n$, în care ω_0 este frecvența ciclului limită, cu întregi mici m, n, spectrul Fourier al răspunsului constă în funcții Dirac concentrate la multiplii întregi ai frecvenței $\omega_e = \omega_a/m$. Frecvența principală ω_p este dată de vîrful dominant în spectrul Fourier și este subarmonica lui ω_a cea mai apropiată de ω_0, $\omega_p = n \omega_a/m$. Sincronizarea se zice atunci că se produce în banda m/n, Banda 1/1 se numește banda fundamentală de sincronizare [16].

Disipația în sistemul de reacție stimulat cu aflux periodic de reactant A este:

$$D = (k_3 N k_B T/\tau) \int_0^{\tau} (\mu_A (a(t) - \varkappa s) - \mu_B (p - b(t))) \, dt \tag{77}$$

Disipația în etapa SP, D_{SP} este redusă puternic în benzile de sincronizare dar D_{PB} în etapa a treia crește în benzile de sincronizare, D_{AS} nefiind modificată apreciabil de oscilațiile în A, deci efectul global nu este semnificativ. Controlul disipației poate fi ameliorat făcînd să oscileze concentrația rezervorului conținînd specia B cu o frecvență și fază care sînt în concordanță cu frecvența și faza răspunsului sistemului. Disipația în etapa a treia a reacției, neglijînd $\bar{k}_3 B$ față de $k_3 P$, este:

$$D_{PB} \approx \tau^{-1} \int_0^{\tau} (\mu_P - \mu_B) \, k_3 P \, dt \tag{78}$$

Pentru a reduce termenul pozitiv $\mu_P P$, potențialul chimic μ_B trebuie să oscileze la aceeași frecvență și fază ca μ_P. În sistemul electric analog, se poate considera etapa neperturbată $P \rightleftarrows B$ ca un filtru de frecvențe care disipează puterea în regim de curent alternativ. Filtrul trebuie să fie deschis atît pentru componenta în curent continuu cît și pentru componenta în curent alternativ ale fluxului. Pentru modelul Selkov stimulat de concentrațiile oscilatorii:

$$a(t) = a + \delta a \cos \omega_a t, \; b(t) = b + \delta b \cos (\omega_b t - \varphi) \tag{79}$$

reducerea maximă a disipației are loc cînd b oscilează sincron cu frecvența principală ω_p a răspunsului. De asemenea faza optimă între oscilațiile în A și B în condiții de rezonanță $\omega_a \approx \omega_0$ este în jurul lui π. Aceasta rezultă deoarece s-a menționat că P și B trebuie să oscileze în fază, și deoarece S și P oscilează pe ciclul limită cu defazaj π și de asemenea deoarece din relația

$$D_{AS} = \tau^{-1} \int_0^{\tau} (\mu_A - \mu_S) \, k_1 A dt \tag{80}$$

rezultă că A și S trebuie să fie în fază. O evaluare numerică arată că scăderea în disipație produsă de oscilațiile impuse este de ordinul de mărime 5—10% din valorile corespunzătoare stării staționare a speciilor din rezervoarele inițiale și de produși.

4. Concluzii

Importanța tehnică a regimurilor oscilatorii constă în randamentul crescut al unor procese, datorită oscilațiilor, în comparație cu starea lor staționară. Randamentul definit prin reducerea disipației datorită oscilațiilor conține valorile concentrațiilor intermediare prin expresiile fluxurilor de reactanți inițiali și produși de reacție, care rezultă din ecuațiile vitezelor de reacție. De aceea trebuie rezolvate ecuațiile diferențiale neliniare stimulate periodic, care determină evoluția concentrațiilor de intermediari. Funcția randament trebuie să prezinte vîrfuri pronunțate, deoarece așa cum s-a demonstrat în [14], un salt de la o stare foarte productivă la o stare cu randament considerabil redus poate avea loc chiar în vecinătatea stării cu randament maxim, de exemplu prin fluctuații tranzitorii ale fluxurilor inițiale în sistemul formal optimizat. Vîrfuri ale randamentului trebuie să se producă la rezonanță între un sistem de reacție oscilant și un aflux periodic de reactanți.

Prin ajustarea frecvenței ω a stimulului, randamentul poate prezenta un vîrf pentru $\omega = \omega_0$, ω_0 fiind frecvența sistemului în absența perturbației periodice. Spre deosebire de rezonanță, fenomenul de sincronizare [16—17] constă în ajustarea frecvenței sistemului la o frecvență determinată a stimulului exterior sau la un submultiplu al ei, în anumite domenii de variație a unui parametru. Deci, în timp ce rezonanța produce amplificarea soluției, sincronizarea constă în captarea frecvenței sistemului neliniar de către frecvența stimulului sau un submultiplu al ei într-un anumit domeniu de variație a unui parametru. Condiția de rezonanță este determinată într-o anumită

bandă de sincronizare, în banda fundamentală de sincronizare, frecvența răspunsului sistemului neliniar stimulat fiind egală cu frecvența stimulului.

În teoria bifurcației [15], prin dezvoltarea în serie de puteri Poincaré-Lindstedt, frecvența ciclului-limită al sistemului neliniar este reprezentată în aproximația 0(1) de ω_0, care este frecvența sistemului liniarizat, la valoarea critică a parametrului de bifurcație. Într-o primă aproximație, a răspunsului liniar, rezonanța se definește prin coincidența frecvenței răspunsului sistemului stimulat periodic cu frecvența ω_0 a sistemului neperturbat liniarizat. În banda fundamentală de sincronizare, aceste frecvențe coincid și cu frecvența stimulului.

Rezonanța corespunde unor numitori mici în răspunsul sistemului liniarizat stimulat periodic, care produc vîrfuri în diagrama amplitudinilor concentrațiilor în funcție de frecvență. Astfel de numitori de rezonanță în răspunsul sistemelor liniarizate sînt asemănători cu cei din exemplul clasic pentru teoria oscilațiilor, al oscilatorilor electronici RLC cuplați. Randamentul prezintă, de asemenea, vîrfuri pronunțate.

Concluzia care se impune așadar este că prin varierea frecvenței stimulului există posibilitatea reglării disipației de energie liberă, deci a îmbunătățirii randamentului energetic global.

Bibliografie

1. KUBO, R., J. Phys. Soc. Jpn., **12**, 1957, p. 570.
2. PROCACCIA, I., RONIS, D., COLLINS, M. A., ROSS, J. Phys. Rev., **A19**, 1979, p. 1290.
3. KIRKPATRICK, T. R., COHEN, E. G. D. și DORFMAN, J. R., Phys. Rev., **A26**, 1982, p. 950.
4. KIRKPATRICK, T. R., COHEN, E. G. D., și DORFMAN, J. R., Phys. Rev., **A26**, 1982, p. 972.
5. KIRKPATRICK, T. R., COHEN, E. G. D., și DORFMAN, J. R., Phys. Rev. **A26**, 1982, p. 995.
6. Van Der ZWAN, G., BEDEAUX, D., și MAZUR, P., Physica, **A107**, 1981, p. 491.
7. RONIS, D., PROCACCIA, I., și MACHTA, J., Phys. Rev., **A22**, 1980, p. 714.
8. GOLDHIRSCH, D., și PROCACCIA, I., Phys. Rev., **A22**, 1980, p. 1720.
9. LANDSBERG, P. T. și TONGE, G., J. Appl. Phys., **51**, 1980, p. R1.
10. HOFMANN, E., „Dynamische Biochemie", Akademie Verlag, Berlin, **1**, **2**, **3** (ed. a 4-a), 1979, **4**, (ed. a 3-a), 1977.
11. IVANIȚKII, G. R., KRINSKII, V. I. și SELKOV, E. E., Matematiceskaia biofizika kletki", Nauka, Moscova, 1978.
12. JABOTINSKII, A. M., Konțentraționnye avtokolebaniia", Nauka, Moscóva, 1974.
13. JÄHNIG, P., și RICHTER, P. H., J. Chem. Phys., **64**, 1976, p. 4645.
14. SEELIG, F. F. In: „Bifurcation Theory and Applications in Scientific Disciplines", eds., GUREL, O., ROESSLER, O. E., Ann. New York Acad. Sci., **316**, 1979, p. 338.
15. CARTIANU, D., Stud. Cerc. Fiz., **35**, 4, 1983, p. 360.
16. CARTIANU, D., Stud. Cerc. Fiz., **36**, 9, 1984, p. 762.
17. CARTIANU, D., Rev. Roum. Phys. **30**, 4. 1985, p.

Intrat în redacție: 16.II.1984

recenzii

ROGER A. SHELDON. Chemicals from Synthesis Gas. **Produse chimice din gaz de sinteză**, D. Reidel Publishing Company, Olanda, 1983, 216 pag.

Creșterea accentuată a industriei petrochimice în ultimele decenii și criza mondială a petrolului au pus în evidență disponibilitatea limitată a resurselor de combustibili fosili și vulnerabilitatea industriei chimice și energetice bazate pe o singură materie primă. Acestea au stimulat dezvoltarea cercetărilor pentru punerea în valoare a surselor alternative de energie și materii prime — cărbunele, șisturile bituminoase, biomasă etc.

Cartea își propune să ilustreze rolul cheie pe care gazul de sinteză îl poate avea în rezolvarea problemei asigurării, în viitor, a bazei de obținere a combustibililor și a compușilor organici.

În prima parte, se face o trecere sumară în revistă a nivelului actual de utilizare chimică a derivaților de la prelucrarea primară a petrolului — alchenele inferioare și hidrocarburile aromatice — și a celor proveniți din chimizarea cărbunelui. De asemenea, sînt prezentate căile de obținere a gazului de sinteză pornind de la metan, fracțiunile petroliere grele sau cărbune, procesele industriale existente ce folosesc gazul de sinteză și direcțiile de utilizare în prespectivă a acestuia.

Capitolul al doilea este consacrat mecanismelor acțiunii catalitice a compușilor complecși ai metalelor tranziționale în reacțiile monoxidului de carbon cu hidrogenul sau cu moleculele compușilor organici.

Următorul capitol tratează transformarea gazului de sinteză în hidrocarburi, direct sau cu formarea intermediară a metanolului. Sînt luate în considerație atît procesele clasice de tip Fischer-Tropsch, cît și recentele procedee de conversie a metanolului pe catalizatori zeolitici sau deshidratarea alcoolilor inferiori (C_2-C_4) sintetizați din gaz de sinteză, în vederea obținerii alchenelor inferioare.

O importanță industrială deosebită o are reacția de hidroformilare a olefinelor, care conduce la aldehide, alcooli, amine și acizi carboxilici. Aceste procese de tip oxo au deja o largă aplicabilitate în industria organică, existînd posibilitatea de extindere a variantelor mai complexe. Carbonilarea compușilor nesaturați, împreună cu diverși compuși protici, în prezența carbonililor metalelor tranziționale, permite obținerea derivaților acizilor carboxilici. Este discutată carbonilarea olefinelor, acetilenelor, compușilor halogenați și arenelor, folosind drept substrat apă, alcooli, amine, acizi etc. și conducînd la amine, acizi, cloruri acide etc.

În contextul producerii de compuși chimici din gaz de sinteză, metanolul și formaldehida constituie intermediarii cheie pentru diferiți derivați. Sînt evidențiate căile comercializate industrial și cele ce pot constitui obiectul unor aplicații viitoare. Dintre acestea, o atenție deosebită este acordată carbonilării metanolului și a derivaților săi.

Utilizarea compușilor cu azot ca substrat al reacțiilor gazului de sinteză sau metanolului mărește considerabil numărul produșilor potențiali, permițînd obținerea de amine, amide, aminoacizi, izocianați sau nitrili.

Transformarea directă a gazului de sinteză la compuși oxigenați ca etilenglicol, acid acetic, etanol și alți alcooli inferiori constituie, de asemenea, direcții de perspectivă.

T. STOICA

VALERIU VOICULESCU

Ecuația curbelor de izoconversie (K_x = constant) pentru reacțiile în fază gazoasă sau cu participarea fazei gazoase

C.Z.: 541. 126: 536. 7

S-a dedus ecuația curbelor de izoconversie K_x = constant, în variabilele presiune și temperatură:

$$\ln p\,(\text{atm}) = -\frac{\ln K_x}{\Delta n} - \frac{\Delta G_T^0}{\Delta n\, RT}$$

pentru reacțiile în fază gazoasă sau cu participarea fazei gazoase. Sînt discutate particularitățile acestor curbe pentru 12 tipuri termodinamice de reacții chimice, care au loc în sistem multivariant sau monovariant.

For reactions in gas phase or with participation of a gas phase, an equation was deduced for the isoconversion curves (K_x = const), relating K_x with pressure and temperature:

$$\ln p(\text{atm}) = -\frac{\ln K_x}{\Delta n} - \frac{\Delta G_T^0}{\Delta n\, RT}$$

Particularities of these curves are discussed for twelve thermodynamic types of chemical reactions taking place in multivariant or monovariant systems.

Было выведено уравнение кривых изоконверсии K_x = const. в переменных давлении и температуре

$$\ln p(\text{atm}) = -\frac{\ln K_x}{\Delta n} - \frac{\Delta G_T^0}{\Delta n\, RT}$$

для реакций в газовой фазе или с участием газовой фазы. Обсуждаются особенности этих кривых для 12 термодинамических типов химических реакций, протекающих в многовариантной или одновариантной системе.

O mărime care exprimă gradul de transformare a reactanților în produse este conversia de echilibru, ξ_e. Ea este influențată de temperatură, presiune, proporția de amestecare a reactanților și prezența gazului inert.

Conversia de echilibru are valori apropiate de unitate, cînd reacția este practic totală, sau valoarea zero, dacă reacția nu se produce.

Ar fi, desigur, important ca, pentru o reacție chimică, să se cunoască mărimea conversiei la diferite valori ale parametrilor menționați. Astfel de tabele sau diagrame, în principiu, sînt realizabile, dar prezintă inconvenientul că sînt greu de întrebuințat și nu oferă o imagine de ansamblu asupra posibilităților de efectuare a unei reacții chimice.

Situația se simplifică, dacă în locul conversiei de echilibru ξ_e se alege o altă mărime termodinamică, și anume constanta de echilibru K_x, care depinde numai de doi parametri: temperatura și presiunea. Pentru variații potrivite ale acestora, mărimea K_x păstrează aceeași valoare, deci se obține curba K_x = ct., într-o diagramă lg p — T.

Chim. VALERIU VOICULESCU, Universitatea din Craiova. Facultatea de Științe ale Naturii.

Pe această curbă, conversia rămîne constantă, dacă reactanții se amestecă într-o proporție bine precizată, încît curba K_x = ct. este de izoconversie.

1. Ecuația și particularitățile curbelor de izoconversie

Plecînd de la relațiile cunoscute:

$$K_x = K_p \cdot p^{-\Delta n};\ \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \qquad (1)$$

se obține imediat:

$$\lg p(\text{atm}) = -\frac{\lg K_x}{\Delta n} - \frac{\Delta G_T^0}{2{,}303\, \Delta n\, RT} \qquad (2)$$

Relația (2) reprezintă ecuația curbelor K_x = ct., în variabilele lg p — T.

Pentru obținerea acestor curbe, inițial se calculează afinitatea normală ΔG_T^0, la diferite valori ale temperaturii T, cu relația uzuală:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p^0\, dT - T\Delta S_{298}^0 - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p^0}{T}\, dT \qquad (3)$$

Apoi, dînd lui K_x valori particulare (de exemplu $K_x = 10,\ 10^2,\ 10^3, \ldots$), cu ajutorul relaţiei (2) se obţin valorile lui lg p la diferite temperaturi T, adică familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ pentru reacţia dată.

Relaţia (2) se aplică la reacţiile care au loc cu variaţie de volum ($\Delta n \neq 0$). Pentru reacţiile fără variaţie de volum, curbele $K_x = \text{ct.}$ se obţin cu relaţia cunoscută:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_x \tag{4}$$

În cazul particular, cînd $K_x = 1$, ecuaţia (2) conduce la „curba de afinitate nulă" [1]:

$$\lg p(\text{atm}) = -\frac{\Delta G_T^0}{2{,}303\, \Delta n\, RT} \tag{5}$$

Pe această curbă, entalpia liberă de reacţie ΔG_T^p, definită prin relaţiile [1]:

$$\Delta G_T^p = \Delta G_T^0 + \Delta n\, RT \ln p = -RT \ln K_x \tag{6}$$

are valoare nulă. De o parte a acestei curbe, $\Delta G_T^p < 0$, $K_x > 1$ şi reacţia are loc cu conversii avantajoase. În celălalt domeniu, $\Delta G_T^p > 0$ şi $K_x < 1$, încît reacţia are loc cu conversii slabe sau nu se produce.

De aceea, curba de afinitate nulă $K_x = 1$, care este independentă de modul în care se scrie reacţia chimică, joacă un rol central în cadrul familiei de curbe $K_x = \text{ct.}$

Panta curbelor $K_x = \text{ct.}$ se obţine derivînd (2) sau (5) în raport cu temperatura:

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\Delta H_T^0}{\Delta n\, RT^2} \tag{7}$$

La reacţiile în fază gazoasă sau cu participarea acestei faze, în aproximaţia gazelor perfecte, căldura este independentă de presiune, încît $\Delta H_T^0 = \Delta H_T^p$. De aceea, pentru aceeaşi valoare a temperaturii T, curbele $K_x = \text{ct.}$ au toate aceeaşi pantă, identică cu panta curbei de afinitate nulă. Deci, curbele de izoconversie $K_x = \text{ct.}$ au aceeaşi alură cu curba $K_x = 1$.

Forma curbei de afinitate nulă depinde de semnele mărimilor ΔH_T^0, ΔS_T^0 şi Δn, relaţiile (3), (5) (fig. 1). În funcţie de aceste semne, apar 12 tipuri de reacţii chimice, care se pot grupa în 6 perechi, dacă se neglijează sensul procesului, întrucît curbele de afinitate nulă au aceeaşi formă pentru perechile de tipuri I/XII, II/XI, III/X, IV/IX, V/VIII şi VI/VII.

La perechile de tipuri IV/IX şi III/X curbele s-au tras punctat, deoarece nu se întîlnesc reacţii care să îndeplinească aceste condiţii.

Particularităţile curbelor de afinitate nulă sînt discutate detaliat în lucrarea [1].

Pentru reacţiile cu $\Delta n = 0$ (tipurile II/XI şi V/VIII), curbele $K_x = \text{ct.}$ apar sub forma unor drepte verticale, cu panta (7) infinită (fig. 6). La perechea de tipuri II/XI, familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ nu conţine curba de afinitate nulă ($K_x = 1$).

La reacţiile cu $\Delta n \neq 0$ (tipurile I/XII şi VI/VII), curbele $K_x = \text{ct.}$ au toate aceeaşi pantă, iar panta este finită. De aceea, la aceste tipuri, curbele de izoconversie $K_x = \text{ct.}$ sînt echidistante pe verticală (fig. 2–5).

Pe curba de afinitate nulă, $\Delta G_T^p = 0$ şi $K_x = 1$ Dar pe celelalte curbe ΔG_T^p este variabil, relaţia (6).

Mărimea termodinamică care păstrează aceeaşi valoare pe oricare dintre curbele $K_x = \text{ct.}$ este variaţia totală de entropie $\Delta S_T^{p,t}$, [3]–[5]. Prin definiţie:

$$\Delta S_T^{p,t} = \Delta S_T^p - \frac{\Delta H_T^p}{T} = -\frac{\Delta G_T^p}{T}$$

de unde:

$$\Delta S_T^{p,t} = R \ln K_x \tag{8}$$

Pe curba de afinitate nulă $K_x = 1$ şi $\Delta S_T^{p,t} = 0$.

De o parte a acestei curbe $\Delta G_T^p < 0$, $\Delta S_T^{p,t} > 0$ şi $K_x > 1$, iar de cealaltă, $\Delta G_T^p > 0$, $\Delta S_T^{p,t} < 0$ şi $K_x < 1$.

Familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ are o existenţă reală pentru reacţiile care se produc în sisteme cu varianţa mai mare decît unitatea.

În cazul unor procese fizice (sublimarea, vaporizarea) sau al unor reacţii chimice de echilibru eterogen:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_2; \quad FeO_{(s)} + C_{(s)} \rightleftarrows Fe_{(s)} + CO,$$

procese în care varianta este egală cu unitatea, iar faza gazoasă conţine un singur component, echilibrul fizic sau chimic se realizează numai pentru anumite valori ale temperaturii şi presiunii, valori care se găsesc pe curba de afinitate nulă $\Delta G_T^p = 0$. La toate aceste procese $K_x = 1$. Deci, în acest caz, familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ se reduce la o singură curbă — curba de afinitate nulă.

Dacă faza gazoasă este formată din doi componenţi, ca în cazul reacţiei

$$NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3(g)} + HCl_{(g)},$$

iar procesul are loc în sistem monovariant ($p_{NH_3} = p_{HCl}$), atunci echilibrul chimic se realizează numai pe curba $K_x = 0{,}25$ (fig. 4). Cu alte cuvinte, în acest caz, familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ se reduce tot la o singură curbă, care nu este curba de afinitate nulă. Această curbă se calculează cu relaţia (2), unde $K_x = 0{,}25$.

Pentru situaţia în care reacţia menţionată are loc în sistem multivariant ($p_{NH_3} \neq p_{HCl}$), familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ umple domeniul cu $K_x < 0{,}25$, (fig. 4), unde $\Delta G_T^p > 0$.

2. Exemple şi discuţii

Figurile 2–6 reprezintă familiile de curbe $K_x = \text{ct.}$ pentru unele reacţii chimice mai importante din practica industrială. Ele au fost calculate cu relaţiile (2), (3) şi (5), preluînd datele necesare calculelor din [2]. Domeniile din chenar corespund condiţiilor practice în care reacţiile se realizează.

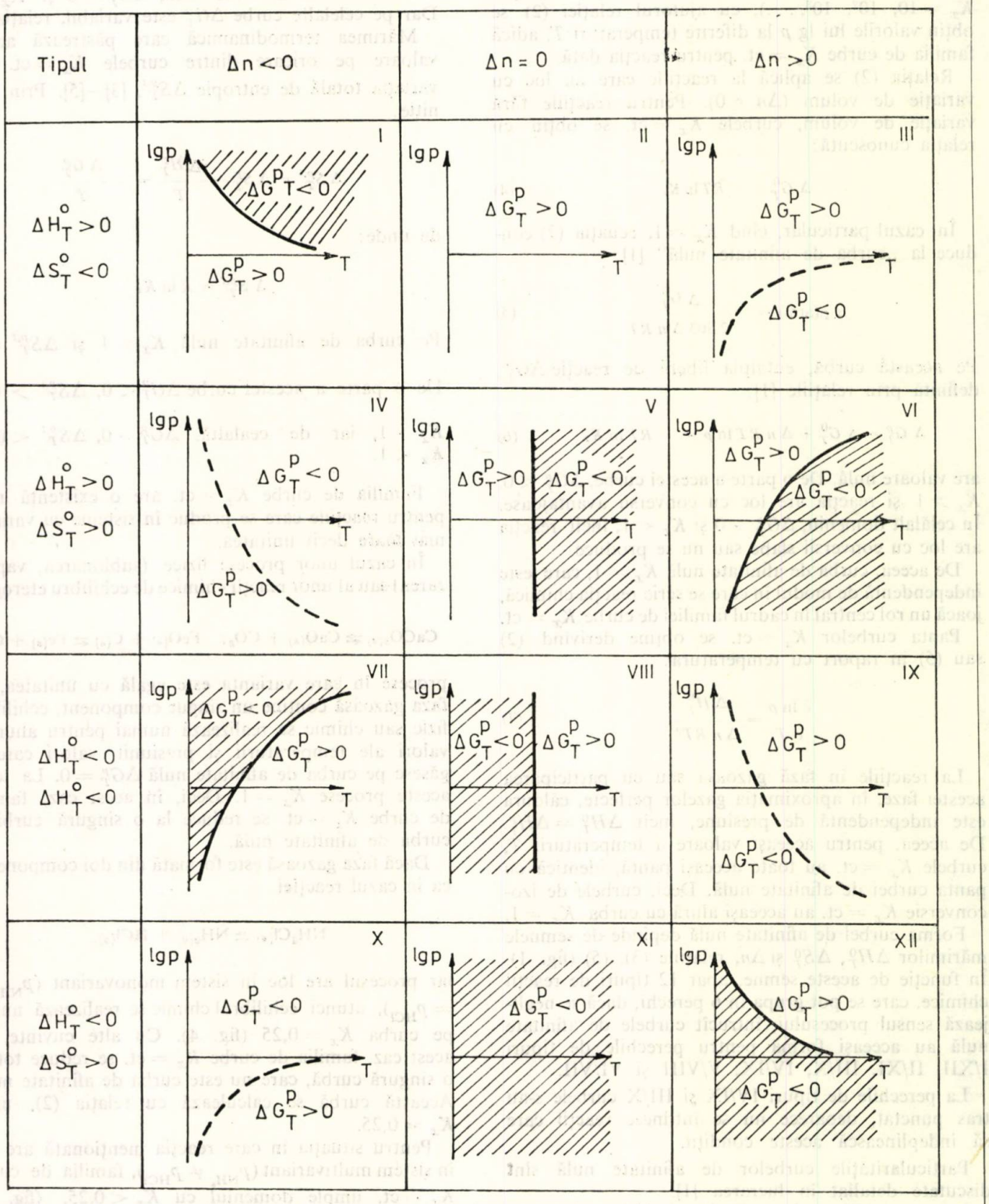


Fig. 1. Tipuri termodinamice de reacţii chimice. Curbe de afinitate nulă ($\Delta G_T^p = 0$). În domeniile haşurate $\Delta G_T^p < 0$ şi reacţiile au loc cu conversii avantajoase.

Figura 2 se referă la oxidarea directă a azotului molecular. Reacţia este de tipul (I). Tot de tipul (I) sînt şi reacţiile de obţinere directă a celorlalţi oxizi:

$$N_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows N_2O; \quad N_2 + \frac{3}{2} O_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

$$N_2 + 2O_2 \rightleftarrows N_2O_4; \quad N_2 + \frac{5}{2} O_2 \rightleftarrows N_2O_5$$

Toate aceste reacţii au şanse mici de realizare practică. Deşi sînt avantajate de temperaturi mari, influenţa temperaturii este mică în domeniul presiunilor

joase, iar conversia de echilibru rămîne nesatisfăcătoare, [6]—[8].

Pentru reacțiile cu $\Delta n = 0$, perechea de tipuri V/VIII, curbele $K_x = \text{ct.}$ sînt drepte verticale (fig. 6). Aceste reacții nu sînt afectate de presiune, iar influența temperaturii este cu atît mai pronunțată cu cît afinitatea este mai negativă (la temperaturi mari pentru tipul V și temperaturi mici pentru tipul VIII).

Cel mai frecvent se întîlnesc procesele din perechea de tipuri VI/VII, (fig. 3—5). La aceste reacții, conversia de echilibru este influențată sensibil atît de temperatură, cît și de presiune. De observat că, în condiții izobare, influența temperaturii este mai mare la presiuni joase, decît la presiuni mari. Multe dintre aceste reacții au loc la presiunea atmosferică:

$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3H_2; \quad C_{(s)} + CO_2 \rightleftarrows 2CO$$

$$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO + H_2; \quad C_{(s)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_2 + 2H_2$$

Altele au loc la presiuni mari: sintezele amoniacului, metanolului, ureei, oxosinteza etc. În figura 5 sînt prezentate curbele $K_x = \text{ct.}$ la sinteza amoniacului și sînt indicate condițiile în care are loc fixarea reductivă a azotului prin procedeul industrial Haber-Bosch și de către bacterii. Fixarea naturală a azotului de către bacterii se face în condiții termodinamice mult mai avantajoase ($K_x = 10^6 - 10^8$) decît sinteza directă din elemente prin procedeul Haber-Bosch ($K_x = 1 - 100$).

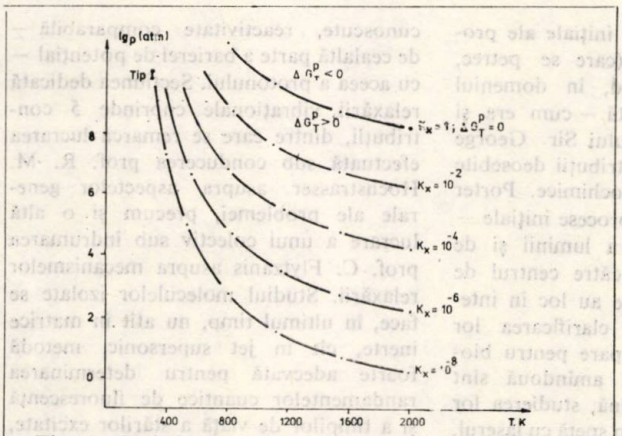


Fig. 2. Curbele $K_x = \text{ct.}$ pentru reacția de oxidare a azotului: $N_2 + 2O_2 \rightleftarrows 2NO_2$

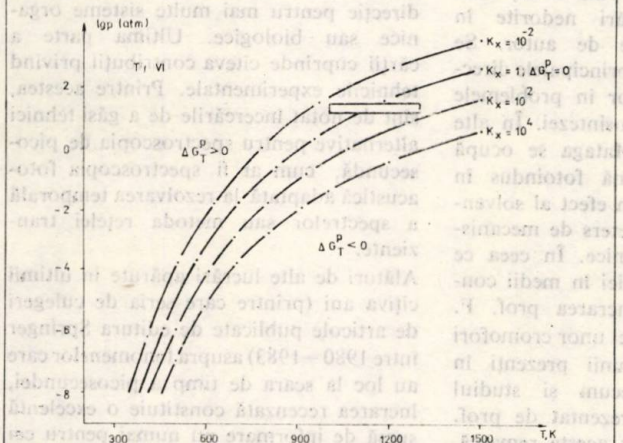


Fig. 3. Familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ pentru reacția de conversie a metanului cu vapori de apă: $CH_4 + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO + 3H_2$

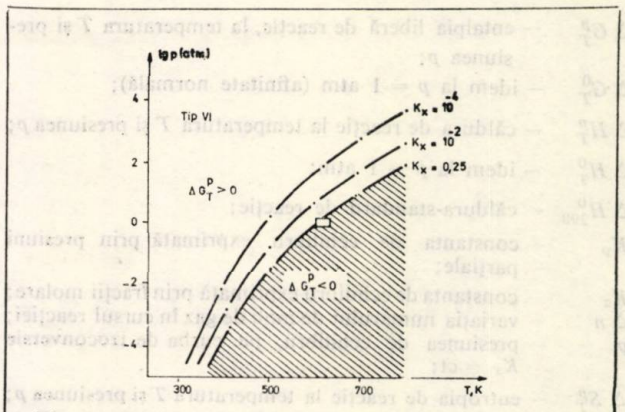


Fig. 4. Familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ pentru reacția de descompunere termică a clorurii de amoniu: $NH_4Cl_{(s)} \rightleftarrows NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$. În domeniul hașurat ($K_x > 0,25$) echilibrul chimic nu se poate stabili. Calculele au fost făcute cu relația aproximativă $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$.

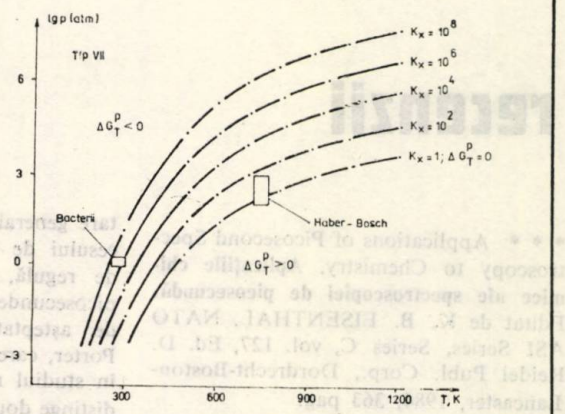


Fig. 5. Familia de curbe $K_x = \text{ct.}$ pentru reacția de sinteză a amoniacului: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

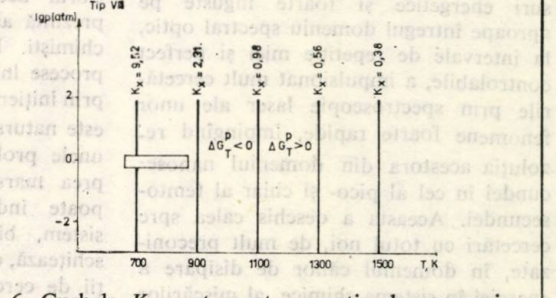


Fig. 6. Curbele $K_x = \text{ct.}$ pentru reacția de conversie a CO la CO_2 cu vapori de apă: $CO + H_2O_{(g)} \rightleftarrows CO_2 + H_2$

Simboluri folosite:

ΔC_p^0 — diferența dintre capacitatea calorică a produselor și cea a reactanților (temperatura T și $p = 1$ atm), ținînd cont de stoichiometrie;

ΔG_T^p — entalpia liberă de reacţie, la temperatura T şi presiunea p;

ΔG_T^0 — idem la $p = 1$ atm (afinitate normală);

ΔH_T^p — căldura de reacţie la temperatura T şi presiunea p;

ΔH_T^0 — idem la $p = 1$ atm;

ΔH_{298}^0 — căldura-standard de reacţie;

K_p — constanta de echilibru exprimată prin presiuni parţiale;

K_x — constanta de echilibru exprimată prin fracţii molare;

Δn — variaţia numărului de moli de gaz în cursul reacţiei;

p — presiunea de echilibru, pe curba de izoconversie $K_x = ct$;

ΔS_T^p — entropia de reacţie la temperatura T şi presiunea p;

ΔS_T^0 — idem la $p = 1$ atm;

ΔS_{298}^0 — idem în condiţii-standard;

$\Delta S_T^{p,t}$ — variaţia totală de entropie, la temperatura T şi presiunea p;

ξ_e — conversie de echilibru.

Bibliografie

1. VOICULESCU, V. şi NIAC, G., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 11, 1978, p. 1 026.
2. BARON, N. M., KVIAT, E. I., PADGORNAIA, E. A., PONOMAREVA, A. M., RAVDELI, A. A. şi TIMOFEEVA, Z. N., „Kratkii spravotcinik fizico-himiceskih velicin", ed. 5-a, Izd. Himia, Leningrad, 1967.
3. CRAIG, C. N., J. Chem. Educ., **47**, nr. 5, 1970, p. 342.
4. STRONG, E. L. şi HALLIWELL, H. F., J. Chem. Educ., **47**, nr. 5, 1970, p. 347.
5. NASH, L. K., J. Chem. Educ., **47**, nr. 5, 1970, p. 353.
6. PSHEZHETSKII, S. YA. şi DIMITRIEV, M. T., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **103**, nr. 4, 1955, p. 647.
7. PSHEZHETSKII, S. YA. şi DIMITRIEV, M. T., Atomnaya Energiya, 3, nr. 10, 1957, p. 350.
8. GOROZHANKIN, E. V., DRUZHBINA, I. A., ZIRICEV, N. A., LITKIN, A. Ia. şi PECIKIN, S. V., Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Tekhn. Nauk, 2, 1972, p. 7.

Intrat în redacţie: 1.XI.1983.

recenzii

* * * Applications of Picosecond Spectroscopy to Chemistry. **Aplicaţiile chimice ale spectroscopiei de picosecundă.** Editat de K. B. EISENTHAL. NATO ASI Series, Series C, vol. 127, Ed. D. Reidel Publ. Corp., Dordrecht-Boston-Lancaster, 1984, 363 pag.

Progresul deosebit de rapid din ultimii ani în domeniul laserilor pulsanţi, care a făcut posibilă producerea unor pulsuri energetice şi foarte înguste pe aproape întregul domeniu spectral optic, la intervale de repetiţie mici şi perfect controlabile, a impulsionat mult cercetările prin spectroscopie laser ale unor fenomene foarte rapide, împingînd rezoluţia acestora din domeniul nanosecundei în cel al pico- şi chiar al femtosecundei. Aceasta a deschis calea spre cercetări cu totul noi, de mult preconizate, în domeniul căilor de disipare a energiei în sisteme chimice, al mişcărilor moleculare şi al modificărilor chimice care apar în timp foarte scurt, probleme de mare importanţă pentru elucidarea unor fenomene chimice ultrarapide, cum sînt, mai ales, unele procese biochimice ca fotosinteza.

Cartea recenzată cuprinde lucrările prezentate de o serie de cercetători din acest domeniu la o întrunire ţinută în vara anului 1983 la Acquafredda di Maratea, Italia. Lucrările sînt editate în cinci secţiuni, (I) fotochimie, (II) relaxarea energiei şi mişcările moleculare în medii condensate, (III) relaxarea vibraţională, (IV) studiul moleculelor izolate şi (V) tehnici spectroscopice noi. Lista lucrărilor se deschide cu o prezentare generală a etapelor iniţiale ale procesului de fotosinteză (care se petrec, de regulă, foarte rapid, în domeniul picosecundelor), datorată — cum era şi de aşteptat — profesorului Sir George Porter, care a adus contribuţii deosebite în studiul reacţiilor fotochimice. Porter distinge două astfel de procese iniţiale — procesele de colectare a luminii şi de transmitere a energiei către centrul de reacţie, şi procesele care au loc în interiorul acestui centru; clarificarea lor prezintă astăzi o procupare pentru biochimişti. Dat fiind că amîndouă sînt procese iniţiate de lumină, studierea lor prin iniţiere cu lumină, în speţă cu laserul, este naturală. Există în această cercetare unele probleme, cum ar fi intensitatea prea mare a fiecărui puls laser, care poate induce modificări nedorite în sistem, bine subliniate de autor. Se schiţează, de asemenea, principalele direcţii de cercetare în viitor în problemele încă nelămurite ale fotosintezei. În alte contribuţii, prof. N. Mataga se ocupă de transferul de sarcină fotoindus în sisteme în care apare un efect al solventului, iar prof. K. S. Peters de mecanismele unor reacţii organice. În ceea ce priveşte relaxarea energiei în medii condensate, se remarcă lucrarea prof. F. Dörr asupra fluorescenţei unor cromofori organici, dintre care unii prezenţi în alge fotosintetice, precum şi studiul general al solvatării prezentat de prof. G. A. Kenney-Wallace; acesta remarcă, printre altele, rolul important al electronilor hidrataţi, care au în general durate de viaţă foarte scurte ($\sim 10^{-6}$s), dar se numără printre cele mai reactive specii cunoscute, reactivitate comparabilă — de cealaltă parte a barierei de potenţial — cu aceea a protonului. Secţiunea dedicată relaxării vibraţionale cuprinde 5 contribuţii, dintre care se remarcă lucrarea efectuată sub conducerea prof. R. M. Hochstrasser asupra aspectelor generale ale problemei, precum şi o altă lucrare a unui colectiv sub îndrumarea prof. C. Flytzanis asupra mecanismelor relaxării. Studiul moleculelor izolate se face, în ultimul timp, nu atît în matrice inerte, cît în jet supersonic, metodă foarte adecvată pentru determinarea randamentelor cuantice de fluorescenţă şi a timpilor de viaţă a stărilor excitate, sau pentru decelarea unor fenomene ca fotodisocierea sau fotoizomerizarea. În carte sînt prezentate lucrări pe această direcţie pentru mai multe sisteme organice sau biologice. Ultima parte a cărţii cuprinde cîteva contribuţii privind tehnicile experimentale. Printre acestea, sînt de notat încercările de a găsi tehnici alternative pentru spectroscopia de picosecundă, cum ar fi spectroscopia fotoacustică adaptată la rezolvarea temporală a spectrelor sau metoda reţelei tranziente.

Alături de alte lucrări apărute în ultimii cîţiva ani (printre care seria de culegeri de articole publicate de editura Springer între 1980—1983) asupra fenomenelor care au loc la scara de timp a picosecundei, lucrarea recenzată constituie o excelentă sursă de informare nu numai pentru cei care lucrează în domeniul fenomenelor ultrarapide, dar şi pentru cei care se pregătesc să-l abordeze în viitor.

A. BUTUCELEA

IULIANA LUPU
EMIL PETROVICI

Hexaclorostibiaţi metalici avînd ca ligand αα'-dipiridil şi *o*-fenantrolină

C.Z.: 546.86–386

Se prezintă sinteza, datele analitice, spectrele de absorbţie în IR, spectrele de raze X ale hexaclorostibiaţilor metalelor bivalente: Co^{2+}; Ni^{2+} şi Mn^{2+} şi trivalente: Al^{3+} şi Fe^{3+} cu α,α'-dipiridil sau o-fenantrolină ca ligand. Se fac unele precizări referitoare la structura unor astfel de complecşi, precum şi unele comparări între stabilitatea lor faţă de umiditatea din aer şi a complecşilor din aceeaşi clasă cu liganzi de mică donicitate.

The paper presents the analitical data, IR absorbtion spectra, X ray spectra, obtained in a research of some hexaclorostibiates of bi and trivalent metals as Co^{2+}; Ni^{2+}; Mn^{2+}; Al^{3+}; Fe^{3+} with α,α'-dipiridyl or o-phenanthroline as ligand. Some considerations are made refering to the structure of this kind of complexes. Their stability in humid air is also compared with that of other complexes of the same class with ligands of low donicity.

В работе описаны синтез, аналитические данные, ИК абсорбционные спектры, рентгеновские спектры гексахлоростибиатов двухвалентных (Co^{2+}, Ni^{2+} и Mn^{2+}) и трехвалентных (Al^{3+} и Fe^{3+}) металлов с α, α'-дипиридилом или о-фенантролином в качестве лиганда. Делаются некоторые уточнения, касающиеся структуры этих комплексов, а также сравнивается их устойчивость к влаге из воздуха с устойчивостью комплексов того же класса но с лигандами пониженной донорной способности.

Studiile efectuate asupra sintezei unor complecşi coordinativi din clasa hexaclorostibiaţilor unor metale bi- şi trivalente în mediu de tetraclorură de carbon cu liganzi de mică donicitate [1] au fost extinse şi asupra complecşilor cu liganzi de donicitate mai mare decît a apei $DN_{H_2O} = 18$ [2, 3], şi anume: complecşii cu piridină ca ligand [4] şi complecşi cu αα'-dipiridil şi cu *o*-fenantrolină, care fac obiectul acestei lucrări.

Acest tip de complecşi se obţin prin transferul ionului Cl^- între două cloruri metalice cu grade de oxidare diferite [5]; $SbCl_5$ cu funcţiune APE (acceptor de perechi de electroni) şi MCl_n, unde M = Co, Ni, Mn, Al şi Fe, iar $n = 2$ sau 3, cu funcţie de DPE (donor de perechi de electroni) [6].

$SbCl_5$ preferă să coordineze Cl^- faţă de alt ligand; se obţine astfel anionul $SbCl_6^-$ şi cationul M^{n+}, care coordinează ligandul αα'-dipiridil sau *o*-fenantrolină.

În timp ce hexaclorostibiaţii metalici cu nitroderivaţi ca liganzi sînt foarte instabili, descompunîndu-se aproape instantaneu în contact cu umiditatea din aer, hexaclorostibiaţii metalici complecşi cu piridină, αα'-dipiridil sau *o*-fenantrolină sînt foarte stabili la umiditatea din aer, chiar greu solubili în apă, aşa cum era de aşteptat şi teoretic [7].

Dr. ing. IULIANA LUPU, Universitatea din Braşov.
Dr. ing. EMIL PETROVICI, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Inginerie Chimică.

Partea experimentală

Sinteza complecşilor şi date analitice

Pentru sinteză au fost folosiţi următorii reactivi: $SbCl_5$ de puritate p.a. Merck; CCl_4 p.a., deshidratată prin site moleculare de caolin de 4 Å, clorurile metalice au fost deshidratate termic.

Sinteza complecşilor s-a realizat în mediu de CCl_4, iar reactanţii s-au utilizat în proporţii echimoleculare. Reacţia a fost foarte rapidă şi exotermă la adaosul de $SbCl_5$, cînd s-au format instantaneu precipitate voluminoase microcristaline foarte fine, care s-au filtrat, s-au spălat cu CCl_4 la trompa de vid şi apoi s-au uscat tot sub vid.

Analiza complecşilor s-a realizat în felul următor: clorul s-a dozat prin metoda Mohr; stibiul, prin metoda gravimetrică [8], cationii metalici bivalenţi şi trivalenţi, prin metoda complexometrică [9], gravimetrică, colorimetrică, iar azotul şi carbonul, prin microcombustie.

Au fost obţinuţi complecşi de tipurile următoare:

— Cu metale bivalente:

$[M(L)_2](SbCl_6)_2$; unde $M = Co^{2+}; Ni^{2+}; Mn^{2+}$

L = αα'-dipiridil sau *o*-fenantrolină

— Cu metale trivalente:

$[M(L)_3](SbCl_6)_3$; unde $M = Al^{3+}; Fe^{3+}$

L = αα'-dipiridil sau *o*-fenantrolină

Datele analitice ale complecşilor obţinuţi sînt prezentate în tabelul 1 şi 2.

Spectre de absorbţie în IR

Spectrele de absorbţie în IR au fost înregistrate în pastilă de KBr, în domeniul 400—1800 cm^{-1}.

Analiza spectrului complecşilor cu αα'-dipiridil ca ligand

— Anionul $SbCl_6^-$ are 6 vibraţii normale, dintre care 3 active în IR, dar care se situează în afara domeniului spectral înregistrat.

— Spectrele complecşilor sînt asemănătoare şi reprezintă spectrul ligandului parţial modificat.

— Apariţia unor benzi de absorbţie în domeniul 400—1800 cm^{-1} poate fi legată de apariţia unor legături metal—azot, şi anume: 280—510 cm^{-1} [10, 11] datorate unor vibraţii de valenţă. Fără a se putea demonstra, se pot admite următoarele ca identificate: Co—N, 440 cm^{-1}; Ni—N, 410 cm^{-1}; Mn—N, 420 cm^{-1}; Al—N, 430 cm^{-1}; Fe—N, 410 cm^{-1}.

— În domeniul 650—1 000 cm^{-1}. Alături de banda de absorbţie de la 785—770 cm^{-1}, care se menţine şi care reprezintă deformarea δ_{CH}, mai poate fi identificată o bandă de absorbţie intensă în jur de 880 cm^{-1}.

Întrucît se cunoaşte [12, 13] că apariţia unei benzi de absorbţie în acest domeniu la piridinele simple este legată de disubstituţie 2, 3 — se poate conchide că, cel puţin în parte, vibraţiile normale ale ligandului din 3 sînt modificate din considerente sterice faţă de molecula necomplexată.

În domeniul 1 000—1 300 cm^{-1}, se observă o multiplicare considerabilă a numărului de benzi, mai ales, în ceea ce priveşte benzile de deformare δ_{CH} în plan. Banda de schelet în jur de 1 000 cm^{-1} pare relativ puţin afectată.

În domeniul 1 350—1 650 cm^{-1} apare prin complexare o multiplicare a numărului de benzi. Suferă modificări foarte marcante benzile de la circa 1 615—1 685 cm^{-1} care se multiplică, apărînd în mod obişnuit sub formă de cvadruplet. Tot o multiplicare suferă şi benzile în jur de 1 470 cm^{-1}. Benzile în jur de 1 570 şi 1 430 cm^{-1} suferă deplasări foarte importante de 1 540 cm^{-1} şi, respectiv, 1 445 cm^{-1}.

După cum se ştie, din studiul complecşilor simpli ai piridinei cu metalele [14], spectrul ligandului este foarte puţin afectat de prezenţa metalului. Astfel,

Tabelul 1

DATELE ANALITICE ALE HEXACLOROSTIBIAŢILOR METALELOR BIVALENTE (Co, Ni, Mn) ŞI TRIVALENTE (Al, Fe) CU α α'-DIPIRIDIL CA LIGAND

Complecşi	Elemente, %									
	Cl		Sb		C		N		metale	
	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental
$[Co(Dp)_2](SbCl_6)_2$	40,89	41,5	23,41	22,78	23,06	—	5,37	—	5,65	5,35
$[Ni(Dp)_2](SbCl_6)_2$	40,92	42,01	23,42	23,60	23,08	21,96	5,38	5,06	5,67	—
$[Mn(Dp)_2](SbCl_6)_2$	41,08	42,53	23,51	23,91	23,17	—	5,40	—	5,31	—
$[Al(Dp)_3](SbCl_6)_2$	42,57	43,29	24,36	24,13	24,03	—	—	—	1,80	1,72
$[Fe(Dp)_3](SbCl_6)_2$	41,78	42,81	23,92	24,07	23,57	22,83	5,50	5,54	3,65	—

Metale = Co, Ni, Mn, Al, Fe.

Tabelul 2

DATELE ANALITICE ALE HEXACLOROSTIBIAŢILOR METALELOR BIVALENTE (Co, Ni, Mn) ŞI TRIVALENTE (Al, Fe) CU *o*-FENANTROLINĂ, CA LIGAND

Complecşi	Elemente, %									
	Cl		Sb		C		N		metale	
	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental	teoretic	experimental
$[Co(OF)_2](SbCl_6)_2$	39,09	38,6	22,37	22,12	26,47	—	5,14	—	5,41	5,26
$[Ni(OF)_2](SbCl_6)_2$	39,11	38,52	22,38	21,93	26,47	26,01	5,14	4,98	5,39	—
$[Mn(OF)_2](SbCl_6)_2$	39,25	—	22,46	—	26,57	26,40	5,16	5,09	5,06	—
$[Al(OF)_3](SbCl_6)_3$	40,61	39,40	23,25	22,19	27,51	—	5,35	—	1,71	1,59
$[Fe(OF)_3](SbCl_6)_3$	39,90	—	22,84	—	27,01	26,86	5,25	5,16	3,49	—

Metale = Co, Ni, Mn, Al, Fe.

Tabelul 3

DATE ROENTGENOGRAFICE PENTRU COMPLECŞI DE TIPUL: $[M(Dp)_2](SbCl_6)_2$ UNDE $M = Co^{2+}$, Ni^{2+}, Mn^{2+}

$[Co(Dp)_2](SbCl_6)_2$		$[Ni(Dp)_2](SbCl_6)_2$		$[Mn(Dp)_2](SbCl_6)_2$	
d Å	I/I_0	d Å	I/I_0	d Å	I/I_0
7,964	7,69	8,184	60	8,184	7,44
6,458	16,15	6,701	90,76	6,651	17,02
6,145	20,76	6,320	80	6,320	27,12
5,534	100	5,639	100	5,639	100
4,870	18,46	5,211	76,92	5,034	20,21
3,735	30,76	5,006	93,84	3,814	31,38
3,107	11,53	3,814	66,15	3,172	10,10
2,811	7,69	3,161	15,38	2,785	10,10
2,414	8,46	2,728	26,15	2,446	7,97
		2,408	13,8	2,115	6,38
		2,336	13,8		

Tabelul 4

DATE ROENTGENOGRAFICE PENTRU COMPLECŞII DE TIPUL: $[Al(Dp)_3](SbCl_6)_2$

d, Å	8,417	7,755	6,320	5,675	5,466	5,211	4,962	4,266
I/I_0	7,69	9,86	23,31	100	11,22	3,11	14,78	4,93

d, Å	3,798	3,704	3,275	3,161	2,855	2,440
I/I_0	27,80	4,03	3,58	9,86	4,03	8,96

pentru complecşii piridinei cu metalele, se dau următoarele benzi caracteristice [15]:

1 248 — 1 235 cm^{-1} 1 082 — 1 062 cm^{-1} 966 — 840 cm^{-1}

1 225 — 1 213 cm^{-1} 1 043 — 1 035 cm^{-1} 713 — 680 cm^{-1}

1 168 — 1 145 cm^{-1} 1 017 — 1 005 cm^{-1}

puţin diferite de cele menţionate anterior.

După modificările esenţiale apărute în spectrul dipiridilului prin complexare, se poate considera că simetria sistemului scade foarte mult, fapt explicabil numai dacă se admite că coordinarea celor doi atomi de azot se diferenţiază notabil şi apar torsiuni în legătura dintre cele două nuclee.

Analiza spectrului complecşilor cu o-fenantrolină ca ligand

În literatura de specialitate [14] se arată că, prin complexare, benzile de schelet de la 1 580—1 630, 1 520 şi 1 430 cm^{-1} suferă o deplasare spre numere de undă mai mari, iar banda de absorbţie de la 1 520 cm^{-1} suferă o scindare, ceea ce se poate constata şi în cazurile complecşilor examinaţi.

Unele benzi mai pot fi interpretate ca legături M—N; Co—N la 445 cm^{-1}; Ni—N 420 cm^{-1}; Mn—N 420 cm^{-1}; Al—N 425 cm^{-1}; Fe—N 410 cm^{-1}.

Se desprinde concluzia că scade simetria moleculei prin complexare, datorită poziţiilor neechivalente în complecşi a celor doi atomi de azot.

Date röentgenografice

Pentru obţinerea unor informaţii referitoare la reţeaua spaţială şi celula elementară a complecşilor sintetizaţi, au fost efectuate determinări röentgenografice.

S-a lucrat pe un difractometru TUR-M-61 (R.D.G.) cu anticatod de cupru $U = 35$ kW, $I = 15$ mA. Viteza goniometrului: 30′/mm, viteza hîrtiei: 600 mm/h.

În tabelul 3 se prezintă datele röentgenografice pentru hexaclorostibiaţii metalelor bivalente Co^{2+}; Ni^{2+}; Mn^{2+}, cu αα′-dipiridil, ca ligand.

În tabelul 4 se prezintă datele röentgenografice pentru hexaclorostibiaţii de aluminiu, cu αα′-dipiridil, ca ligand.

Pe baza datelor röentgenografice pentru hexaclorostibiaţii de Co, Ni, Mn, Al şi Fe, cu αα′-dipiridil, ca ligand, se pot afirma următoarele:

— Complecşii au structuri cristaline, care se manifestă prin maxime nete de difracţie a razelor X.

— Au simetrie joasă şi celule elementare mari caracterizate prin diagrame cu linii multe.

— Hexaclorostibiaţii de cobalt, nichel şi mangan cu αα′-dipiridil, ca ligand, au celule elementare analoage ca sisteme cristaline. Aceasta este în acord cu datele analitice pe baza cărora s-a stabilit formula de tipul: $[M(Dp)_2](SbCl_6)_2$, unde: $M = Co^{2+}$; Ni^{2+} şi Mn^{2+}.

— Se remarcă grupe spaţiale diferite în cazul complecşilor: $[M(Dp)_2](SbCl_6)_2$; unde $M = Co^{2+}$; Ni^{2+}; Mn^{2+} şi $[M(Dp)_3](SbCl_6)_3$; unde: $M = Al^{3+}$; Fe^{3+}, deci structuri diferite.

Concluzii

— Studiul asupra hexaclorostibiaţilor metalelor bivalente: Co^{2+}; Ni^{2+}; Mn^{2+} şi trivalente: Al^{3+}; Fe^{3+} cu $\alpha\alpha'$-dipiridil sau *o*-fenantrolină, ca ligand, a permis să se compare efectul donicităţii ligandului asupra proprietăţilor complecşilor obţinuţi, pe de o parte, şi, pe de altă parte, efectul steric al liganzilor voluminoşi, şi anume:

— Hexaclorostibiaţii metalici cu liganzi de mică donicitate, nitrometan, nitrobenzen, α-nitronaftalină, mai mică decît donicitatea apei $DN_{H_2O} = 18$, sînt sensibili chiar la umiditatea din aer, descompunîndu-se aproape instantaneu, iar complecşii similari cu liganzi de donicitate mai mare decît a apei: $\alpha\alpha'$-dipiridil, *o*-fenantrolină, piridină, sînt stabili la umiditate, chiar greu solubili în apă.

— Complecşii cu liganzi de mică donicitate au aspect cristalin macroscopic, cei cu liganzi de donicitate mai mare decît donicitatea apei: $\alpha\alpha'$-dipiridil, *o*-fenantrolină, piridină, precipită cu viteză mare, iar aspectul lor cristalin se evidenţiază prin diagrame de raze X.

— În cazul liganzilor voluminoşi, ca: $\alpha\alpha'$-dipiridil, *o*-fenantrolină, α-nitronaftalină, se coordinează cîte 2 sau 3 molecule de ligand, asigurînd coordinaţia 4 sau 6 ionului metalic central, iar cei mai puţin voluminoşi: nitrometan, nitrobenzen, coordinează 4 sau 6 molecule, realizînd aceeaşi coordinanţă.

Bibliografie

1. DRĂGULESCU, C., PETROVICI, E. şi LUPU I. Monatsh., **105**, 1974, p. 1170, 1176, 1184.
2. GUTMANN, V. Angew. Chem. Internat. Ed. **9**, 1970, p. 843.
3. GUTMANN, V. „Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions". Springer Verlag, Wien-New York, 1958.
4. PETROVICI, E. şi LUPU, I. Rev. Roumanie Chim., nr. **5**, 1977, p. 719,
5. ZUUR, A. P. şi GROENEVELD, W. L. Rec. Trav. Chim., **86**, 1967, p. 1089.
6. GUTMANN, V. „Chemische Funktionslehre", Springer-Verlag, New York, 1971, p. 4,6.
7. GUTMANN, V. şi WYCHERA, E. Inorg. Nucl. Chem. Letters, **2**, 1966, p. 257.
8. SPACU, P. şi POP, A. Z. Analyt. Chem., **3**, 1937, p. 254.
9. PRIBIL, R. „Complexoni în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti. 1961, p. 255.
10. NAKAMOTO, K. „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, New York, London, 1963.
11. SACONI, C., SABATINI, A. şi GAUS, P. Inorg. Chem., **3**, 1964· p. 1 772.
12. KATRITZKY, A. R. „Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" KATRITZKY, A. R. şi AMBLER, A. P. „Infrared Spectra", Academic Press, New York, 1963, p. 165.
13. COOK, G. L. şi CHURCH, F. M. J. Phys. Chem. **61**, 1957, p. 458.
14. SDWELL, A. A. şi TAYLOR, R. C. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 1959, p. 211.
15. GILL, N. S. şi HALL, NA. R. H., SCAIFE, R. H. şi SHARP, D. W. A. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 1961, p. 79.

Intrat în redacţie: 4.II.1983.

recenzii

B. A. JUBANOV, O. V. AGASKIN, L. B. RUHINA: „Atlas infrakrasnîh spektrov nekotorîh geteroţikliceskih monomerov i polimerov". **Atlas de spectre în infraroşu ale unor monomeri şi polimeri heterociclici.** Ed. Nauka, Alma-Ata, 1984, 151 pag.

Un atlas de spectre constituie pentru spectroscopişti o unealtă de lucru preţioasă, un ajutor în descifrarea spectrelor unor compuşi simpli sau mai complicaţi. La Institutul de Chimie al Academiei de Ştiinţe al S.S.R. Cazahe, în urma unor ample cercetări întreprinse asupra sintezei poliheterociclilor prin reacţia de policondensare a unui şir de compuşi polifuncţionali, a fost elaborat un atlas de spectre în infraroşu ale compuşilor studiaţi.

Compuşii macromoleculari termostabili se obţin prin reacţia de policondensare a monomerilor polifuncţionali. De regulă, se formează poliheterocicli, care au o stabilitate termică mare. Monomerii iniţiali au fost acidul trimetilic, dianhidrida acidului triciclodecentetracarboxilic şi derivaţi ai acestora. Particularităţile structurale ale monomerilor au permis să se obţină diferite clase de polimeri: poliamidoimide, poliimide, poliamidoeteri etc. Grupările carboxil ale acidului trimetilic au o capacitate de reacţie diferită, care permite intrarea în reacţie a uneia din grupe, lăsînd neatinse grupele din alte poziţii. Această particularitate este folosită la sinteza polieterilor cu grupe carboxilice libere.

Acest atlas cuprinde în alcătuirea sa reprezentări a 264 spectre în infraroşu ale compuşilor de bază pentru sinteza unor polimeri termostabili, precum şi spectre ale polimerilor cu structură heterociclică, stabili la acţiunea termică de pînă la 350—400°C. Spectrele pot fi folosite pentru controlul tuturor stadiilor de policondensare, la trecerea de la compuşii iniţiali la produşii finali. Spectrele în infraroşu ale monomerilor pe baza cărora se obţin compuşi macromoleculari care conţin fragmente amidice şi imidice şi au o stabilitate termică relativ mare sînt folositoare, deoarece pe baza lor se pot controla toate fazele procesului de policondensare. De asemenea, pe baza vibraţiilor caracteristice, care se păstrează la trecerea de la compuşii iniţiali la produşii de policondensare, se poate analiza componenţa funcţională a produsului.

Atlasul de spectre în infraroşu prezentat este util pentru identificarea monomerilor şi pentru stabilirea componenţei funcţionale a produşilor macromoleculari obţinuţi pe baza acestor monomeri, atît în condiţii industriale, cît şi în condiţii de laborator.

Toate spectrele au fost înregistrate la un spectrofotometru de tip UR-20-Zeiss Jena. Probele au fost preparate ca pastile în bromură de potasiu sau au fost folosite în stare lichidă — o picătură de lichid între două ferestre de bromură de potasiu. Datele despre fiecare compus al cărui spectru a fost redat în atlas, formula structurală a acestuia, trimiterea bibliografică unde este descris modul de sinteză, temperatura de topire sînt trecute pe toate spectrele alături de numărul de ordine.

Spectrele din atlas sînt grupate în două capitole mari, după substanţa de bază de la care provin polimerii respectivi, fiecare capitol cuprinzînd şi o bibliografie.

Acest atlas este destinat specialiştilor care lucrează în domeniul chimiei compuşilor macromoleculari, cît şi spectroscopiştilor care se ocupă cu identificarea diferitelor clase de compuşi organici.

MARGARETA CRAIU

MARIAN DINU

Electroliza clorurii de titan în săruri topite

C.Z.: 661.882:621.357.13

S-a studiat reducerea clorurilor de titan în eutectice de cloruri alcaline și alcalino-pămîntoase la temperaturi sub 600°C. Reducerea $TiCl_4$ — $TiCl_3$; $TiCl_2$ — $TiCl_2$ și $TiCl_2$ — Ti este un proces electrochimic ce are loc la potențialele — 1,150 V/Cl_2; — 1,6 V/Cl_2 și, respectiv, — 2,15 V/Cl_2. Prezența ionilor de potasiu, rubidiu sau cesiu poate masca aceste potențiale, prin formare de complecși cu clorurile de titan.

The reduction of titanium chloride in entectics of alkaline and alkaline-earth and temperatures of below 600°C was studied. Reduction of $TiCl_4$—$TiCl_3$; $TiCl_2$—$TiCl_2$ and $TiCl_2$—Ti is an electrochemical process which is carried out at the potentials — 1.150 V/Cl_2; —1.6 V/Cl_2 and —2.15 V/Cl_2, respectively. The presence of potassium, rubidium or cessium ions can mask these potentials by forming complexes with titanium chlorides.

Было изучено восстановление хлоридов титана в эвтектике с щелочными и щелочно-земельными хлоридами при температурах ниже 600°C. Восстановление $TiCl_4$-$TiCl_3$; $TiCl_3$-$TiCl_2$; $TiCl_2$-Ti является электрохимическим процессом, протекающим при потенциалах -1,150V/Cl; -1,6VCl_2 и, соответственно -2,15V/Cl_2. Присутствие ионов калия, рубидия или цезия может маскировать эти потенциалы комплексообразованием с хлоридами титана.

Metoda electrolizei în săruri topite se aplică, în special, la metalele cu reactivitate mare, cum sînt aluminiul, titanul, zirconiul, hafniul etc. [1].

Titanul metalic poate fi obținut prin electroliza următoarelor sisteme: oxizi de titan, halogenuri de titan și fluotitanat de potasiu. În lucrare vor fi prezentate cercetări recente privind electroliza clorurii de titan, care a căpătat ulterior cea mai mare extindere.

Primele studii de depunere a titanului electrolitic din hologenuri au fost făcute de Skilarenko și Lipkes [1, 2], care au extras titan metalic prin electroliza K_2TiF_6 dizolvat în NaCl—KCl, la 820°C. De asemenea, prin electroliza $TiCl_3$ și TiF_3. Cordner și Worner [3] au depus titan prin electroliza $TiCl_4$ în KCl—LiCl, la 550°C, în atmosferă de hidrogen.

Senderoff [4] și Căluşaru [1] fac o analiză asupra tuturor posibilităților de depunere a titanului prin electroliză în săruri topite. Abia în anii 1972 și 1976 apar primele publicații relative la mecanismul reducerii electrolitice a clorurii de titan în KCl—Li și în $CaCl_2$—$BaCl_2$—NaCl [5, 6].

Un studiu sistematic privind mecanismul de electroliză și comportarea ionilor de titan în băi de cloruri topite a fost publicat recent de Nardin, Lorthioir și Chassaing [6—9].

Partea experimentală

Amestecurile eutectice sau soluțiile de săruri se prepară prin topirea sub vid primar a componenților într-un vas din sticlă termorezistentă pyrex. După răcire, se păstrează în recipiente sau în nișe, sub atmosferă de argon, purificat cu un conținut de oxigen liber și vapori de apă sub 2 p.p.m. greutate.

Amestecurile eutectice cu componente ușor hidrolizabile, cum sînt $BaCl_2$—KCl—LiCl (6,38—39,36—54,26% mol., p.t. = 320°C) se prepară în vid cu adaos de NH_4Cl sau în atmosferă de HCl.

S-au utilizat celule din sticlă termorezistentă pyrex sau din cuarț, în funcție de temperatura de lucru. Creuzetul propriu-zis este confecționat din carbon vitros.

După topirea sub vid în celula de lucru a eutecticului folosit, se introduce argon și, după aceea, baia se barbotează de cîteva ori cu acid clorhidric, operație care se alternează cu vidări și barbotări, iar în final se introduce argon pur.

Pentru măsurarea variației intensității în funcție de tensiune, s-a folosit un potențiostat 20 V×2 A Tacussel și voltmetre de mare impedanță (10^{20} Ω). Potențialul este pilotat de un dispozitiv servovit, la o viteză de baleiaj de 100—200 mV/min.

Electrodul de referință este confecționat dintr-un fir de argint cufundat în același eutectic ca și baia de

Ing. MARIAN DINU, Centrala Industrială pentru Mecanică Fină și Scule — București.

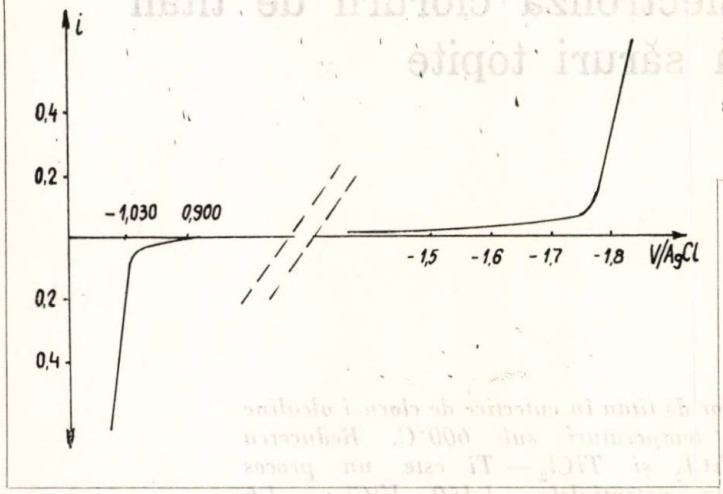


Fig. 1. Variația curentului i în funcție de potențialul aplicat catodului în baia formată din eutecticul $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ (16,4; 46,9; 36,7% mol, pt. = = 440°C). Temperatura: 550°C. Catodul și anodul sînt din grafit. Aria catodului: 0,2 dm². Distanța între electrozi: 0,5 dm.

lucru, și care conține circa 2% AgCl, totul fiind plasat într-o teacă de sticlă. Contactul electric cu baia de electroliză se asigură prin peretele de sticlă, de către ionii de sodiu.

Rezistența măsurată între firul de argint al electrodului de referință și un electrod exterior în baie variază exponențial cu temperatura, după cum urmează: 1 kΩ la 540, 25 kΩ la 400 și 100 kΩ la 350°C, în bun acord cu datele lui P a n i s h privind studiul sistemului AgCl—NaCl [10].

Rezultate obținute

S-a ales amestecul eutectic $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ (16,4—46,9—36,7% mol, pentru p.t. = 440°C). Amestecurile eutectice cu temperaturi joase de topire sînt preferate, întrucît oferă condiții avantajoase pentru obținerea metalelor de înaltă puritate [9, 30].

Electrodul de referință $Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e$, pentru o concentrație a argintului de 2% (greutate), are un potențial de 1,050 V, în raport cu electrodul de clor luat ca potențial de referință. În raport cu acest electrod, se definește tensiunea la care încep să aibă loc procesele catodice.

Figura 1 prezintă variația curentului în funcție de potențialul aplicat catodului; se observă că domeniul de potențial de reducere ce poate fi utilizat este limitat de descărcarea sodiului la —1,750 V, iar în domeniul potențialelor de oxidare la +1,050 V, cînd începe degajarea clorului. Se dispune astfel de un domeniu utilizabil de 2,8 V.

Reducerea electrochimică a $TiCl_4$

Se utilizează un amestec eutectic $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ de înaltă puritate. Tetraclorura de titan (un compus covalent) are o solubilitate extrem de mică în baia de săruri topite. Este antrenată de un curent de argon pur, și printr-un tub prevăzut la capăt cu o diafragmă din sticlă poroasă, se barbotează în jurul catodului [9]. Se lucrează la temperatura de 500°C.

Figura 2 prezintă variația curentului de reducere în funcție de potențialul aplicat catodului într-o baie alimentată cu $TiCl_4$, la 550°C. Se constată că reducerea clorurii de titan are loc în mai multe etape pînă la metal, cărora li se pot atribui următoarele potențiale de semiundă: —0,1, —0,55 și —1,10 V, în raport cu electrodul de referință Ag^+/Ag^0.

Figura 3 reprezintă variația curentului în funcție de potențialul aplicat la catod într-o baie în care se introduce $TiCl_3$, iar figura 4

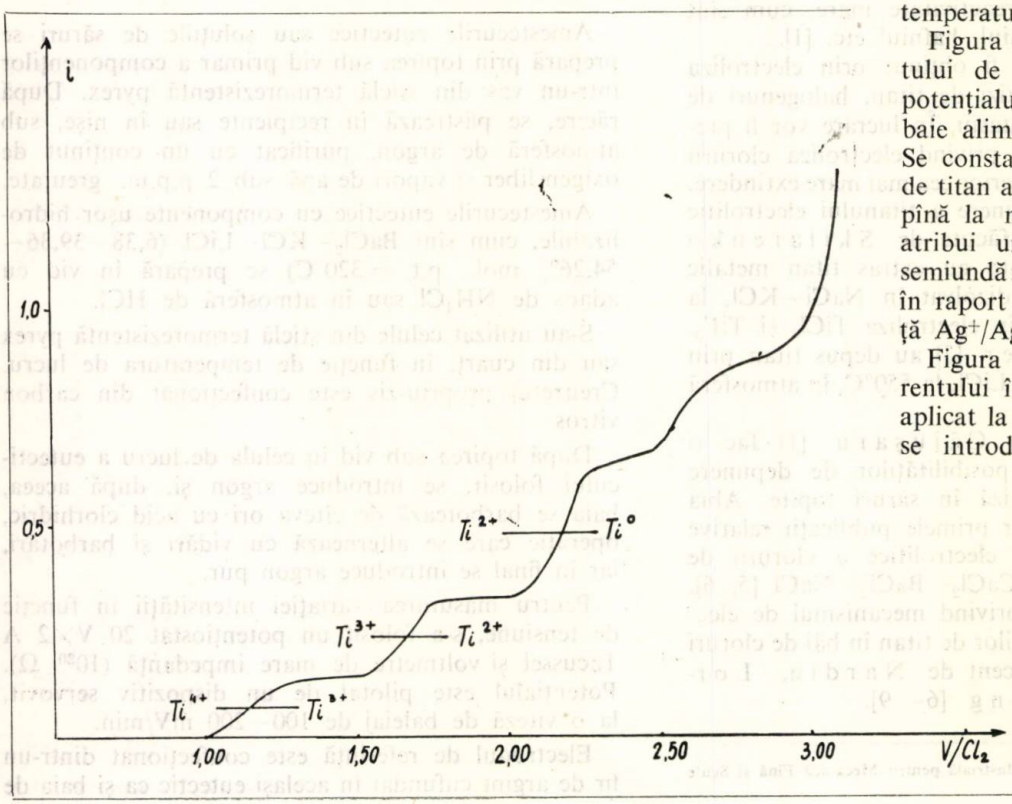


Fig. 2. Variația curentului de reducere în funcție de potențialul aplicat catodului. Baia formată din eutecticul $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ alimentat cu $TiCl_4$. Temperatura: 550°C. Catodul din carbon vitros.

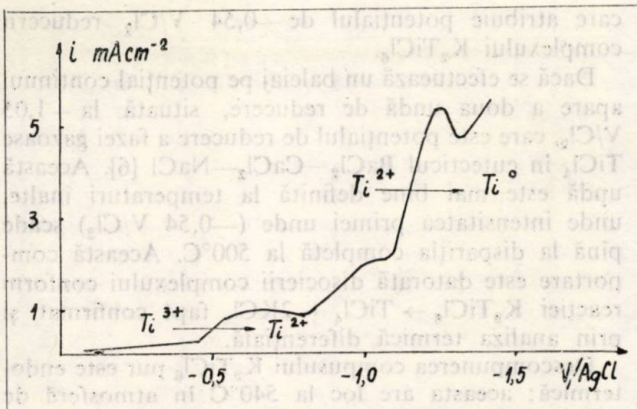


Fig. 3. Variația curentului de reducere *i* în baia de $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ alimentat cu $TiCl_3$. Temperatura: 550°C. Catodul din carbon vitros.

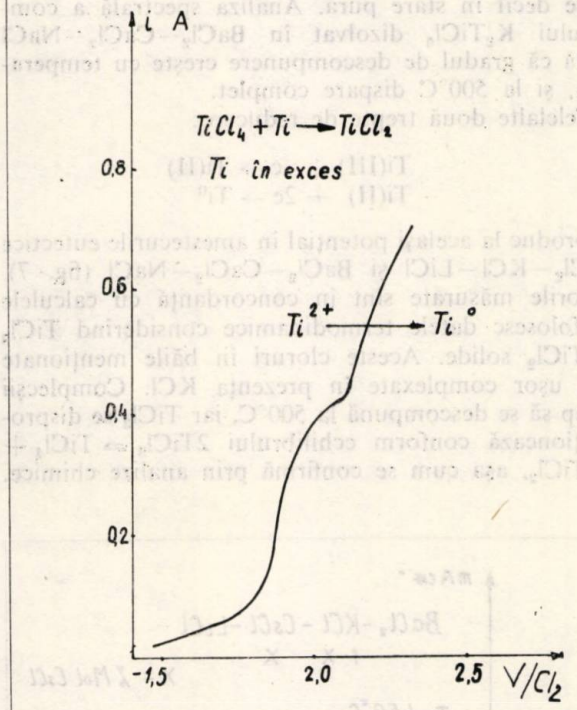


Fig. 4. Variația curentului de reducere *i* în baia de $BaCl_2-CaCl_2-NaCl$ alimentat cu $TiCl_2$. Temperatura: 550°C. Catodul din carbon vitros.

reprezintă aceeași variație într-o baie în care se introduce $TiCl_2$. Valorile potențialelor de semiundă au fost atribuite etapelor de reducere electrochimică după cum urmează:

$TiCl_4 \rightarrow TiCl_3$ la −0,1 V/Ag sau −1,150 V/Cl_2

$TiCl_3 \rightarrow TiCl_2$ la −0,55 V/Ag sau −1,60 V/Cl_2

$TiCl_2 \rightarrow Ti$ la −1,1 V/Ag sau −2,150 V/Cl_2

Calculele efectuate pe baza datelor termodinamice arată o bună concordanță cu rezultatele experimentale [6, 9].

S-a arătat astfel că reducerea clorurii de titan are loc printr-un proces electrochimic și în același timp s-a infirmat ipoteza conform căreia reducerea ar avea loc prin acțiunea chimică a metalelor alcaline asupra compușilor de titan [11]. Această baie de săruri topite s-a dovedit aptă și pentru producerea titanului de înaltă puritate printr-o metodă electrochimică [6, 9].

Pe curba intensitate—tensiune din figura 2 se observă o creștere a curentului la −1,5 V/Ag sau −2,550 V/Cl_2. Într-o serie de experiențe, s-au constatat atît prezența, cît și absența unor astfel de unde intensitate—tensiune. Ele au fost atribuite uneori altor cloruri metalice care ar exista în soluție, cum ar fi VCl_3 [5].

Pentru a se cunoaște căror procese li se datorează aceste unde de curent, s-a studiat reducerea clorurii $TiCl_4$ în alte amestecuri eutectice, cît și influența altor cloruri alcaline. S-a folosit amestecul eutectic $BaCl_2-KCl-LiCl$ (6,38—39,36—54,26% mol) cu punct de topire 320°C. În acest electrolit s-a studiat reducerea $TiCl_4$, la temperaturile de 320 la 550°C [7].

Figura 5 prezintă influența naturii catodului asupra reducerii litiului. Potențialul mai mic de reducere a litiului pe catod de grafit a fost semnalat și de J a m e s [13], care l-a atribuit formării unor compuși de litiu-carbon. Considerînd potențialul de depunere a litiului pe catod de nichel, stabilitatea băii este caracterizată prin diferența de potențial anod—catod de 3,5 V, care este foarte aproape de cea calculată din datele termodinamice ale LiCl (3,6 V).

Curba intensitate—potențial (fig. 6) arată că reducerea Ti(IV) la Ti(III) are loc într-una sau două etape, în funcție de temperatură [7]. La temperaturi joase, 350—450°C, se observă prima treaptă de

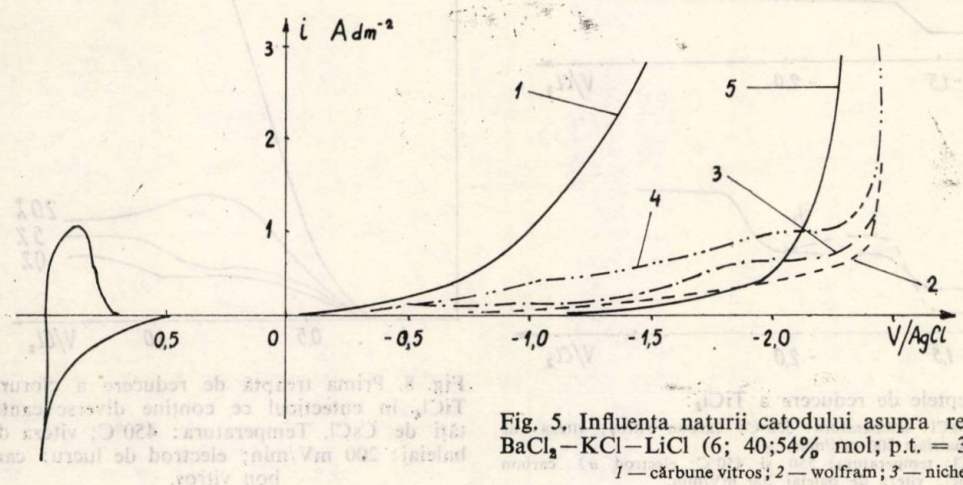


Fig. 5. Influența naturii catodului asupra reducerii litiului în eutecticul $BaCl_2-KCl-LiCl$ (6; 40;54% mol; p.t. = 320°C). Temperatura: 470°C: *1* — cărbune vitros; *2* — wolfram; *3* — nichel; 4 — fier; 5 — titan.

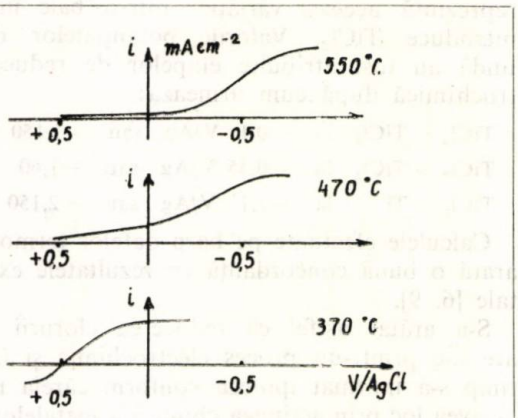


Fig. 6. Primul stadiu de reducere a clorurii $TiCl_4$ în eutecticul $BaCl_2$—KCl—LiCl. Electrod de lucru: carbon vitros.

reducere, situată la —0,54 V/Cl_2, şi aceasta corespunde cu datele publicate de Quemper şi Derro referitoare la eutecticul KCl—LiCl [5]. Pe de altă parte, această valoare nu concordă cu valoarea rezultată din datele termodinamice care consideră $TiCl_4$ în stare gazoasă sau lichidă [6]. Se ştie, însă, că $TiCl_4$ se dizolvă în baia care conţine KCl, unde se formează un complex anionic $TiCl_6^{2-}$. Acest complex a fost identificat (analiză röntgenografică şi spectrografie Raman) ca aparţinînd compusului K_2TiCl_6. Dacă se porneşte de la energia liberă de formare a compusului K_2TiCl_6, potenţialul de reducere al acestuia se situează, după calculele lui Lister şi Flengos [14], la —0,53 V/Cl_2, şi după datele lui Morozov şi Topteghin [15] la —0,64 V/Cl_2. Aceste valori sînt confirmate de măsurători experimentale, care atribuie potenţialul de —0,54 V/Cl_2 reducerii complexului K_2TiCl_6.

Dacă se efectuează un baleiaj pe potenţial continuu, apare a doua undă de reducere, situată la —1,05 V/Cl_2, care este potenţialul de reducere a fazei gazoase $TiCl_4$ în eutecticul $BaCl_2$—$CaCl_2$—NaCl [6]. Această undă este mai bine definită la temperaturi înalte, unde intensitatea primei unde (—0,54 V/Cl_2) scade pînă la dispariţia completă la 500°C. Această comportare este datorată disocierii complexului conform reacţiei $K_2TiCl_6 \rightarrow TiCl_4 + 2KCl$, fapt confirmat şi prin analiza termică diferenţială.

Descompunerea compusului K_2TiCl_6 pur este endotermică; aceasta are loc la 540°C în atmosferă de argon şi la 500°C în vid. Dizolvat în eutecticele KCl—LiCl sau $BaCl_2$—$CaCl_2$—NaCl (cîteva procente în greutate), clorotitanatul de potasiu se descompune parţial la 450°C, adică la temperaturi mai joase decît în stare pură. Analiza spectrală a compusului K_2TiCl_6 dizolvat în $BaCl_2$—$CaCl_2$—NaCl arată că gradul de descompunere creşte cu temperatura, şi la 500°C dispare complet.

Celelalte două trepte de reducere:

$$Ti(III) + e \rightarrow Ti(II)$$
$$Ti(II) + 2e \rightarrow Ti^0$$

se produc la acelaşi potenţial în amestecurile eutectice $BaCl_2$—KCl—LiCl şi $BaCl_2$—$CaCl_2$—NaCl (fig. 7). Valorile măsurate sînt în concordanţă cu calculele ce folosesc datele termodinamice considerînd $TiCl_3$ şi $TiCl_2$ solide. Aceste cloruri în băile menţionate sînt uşor complexate în prezenţa KCl. Complecşii încep să se descompună la 500°C, iar $TiCl_3$ se disproporţionează conform echilibrului $2TiCl_3 \rightleftharpoons TiCl_4 + TiCl_2$, aşa cum se confirmă prin analize chimice.

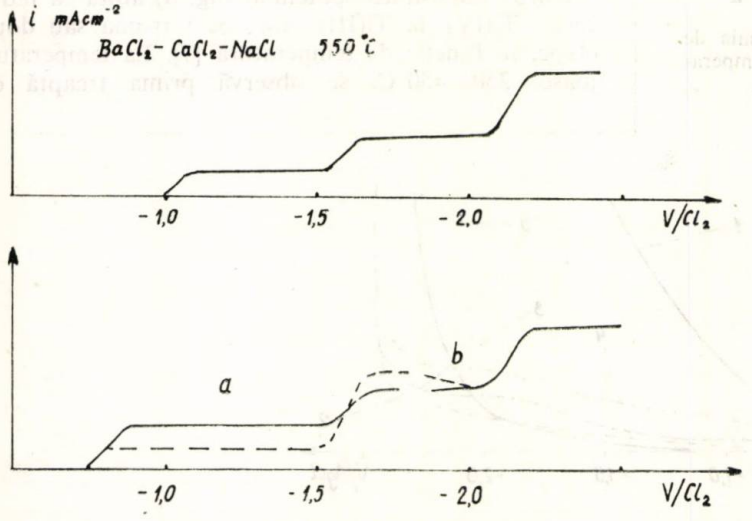


Fig. 7. Treptele de reducere a $TiCl_4$:
1 — în eutecticul $BaCl_2$—$CaCl_2$—NaCl: temperatura: 550°C; carbon vitros; viteza de baleiaj: 200 mV/min;
2 — în eutecticul $BaCl_2$—KCl—LiCl: temperatura: 550 şi 450°C; electrod *a)* carbon vitros; *b)* nichel; viteza de baleiaj 200 mV/min.

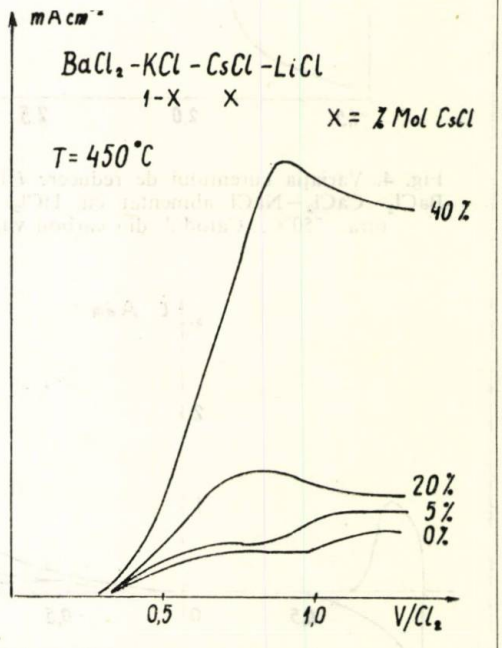


Fig. 8. Prima treaptă de reducere a clorurii $TiCl_4$ în eutecticul ce conţine diverse cantităţi de CsCl. Temperatura: 450°C; viteza de baleiaj: 200 mV/min; electrod de lucru: carbon vitros.

Influenţa altor cationi

Datele din literatură arată că stabilitatea complexului rezultat din $TiCl_4$ de forma M_2TiCl_6 creşte cu raza cationului alcalin M [14—16]. Complecşii derivaţi din $TiCl_3$: M_3TiCl_6 şi $M_3Ti_2Cl_9$ pot fi preparaţi şi topiţi atunci cînd M este rubidiu sau cesiu [13]. Datorită acestor rezultate, s-a ales baia $BaCl_2$—KCl—LiCl—CsCl. S-a studiat comportarea clorurilor de titan dizolvate în baia menţionată, unde KCl s-a înlocuit progresiv cu CsCl [18].

Cînd KCl a fost înlocuit în proporţie de 20% cu CsCl, reducerea lui $TiCl_4$ la $TiCl_3$ a avut loc în două etape, ca şi în cazul amestecului eutectic BaCl—KCl—LiCl. Prima treaptă de reducere devine tot mai pronunţată cu creşterea concentraţiei de CsCl, iar cea de-a doua scade (fig. 8).

În sistemul de băi {$BaCl_2$ (6%) + [KCl (35—20%) CsCl (5—20%)] 40% + LiCl 54%}; unda celei de-a doua reduceri apare numai la o alimentare continuă a băii cu $TiCl_4$. În baia $BaCl_2$—KCl—CsCl—LiCl (6—20:20:54), a doua undă de reducere apare numai la temperaturi de peste 500°C.

În baia de CsCl—LiCl (40,5—59,5%), $TiCl_4$ este complexat pe măsura introducerii în baie; în acest caz se produce numai reducerea anionului $TiCl_6^{2-}$ la tensiunea $E^{1/2} = -0{,}65$ V/Cl_2, adică într-un domeniu cuprinzînd şi potenţialul de reducere a complexului K_2TiCl_6. Această mică diferenţă pare surprinzătoare, dat fiind marea stabilitate a compusului Cs_2TiCl_6 în raport cu K_2TiCl_6: $\Delta G_{K_2TiCl_6} = -5\,120$ cal.mol^{-1} şi $\Delta G_{Cs_2TiCl_6} = -10\,900$ cal. mol^{-1}, la 450°C [15]. Calculul potenţialului de reducere a Cs_2TiCl_6 cu aceste date termodinamice conduce la o valoare de 0,89 V/Cl_2, mult diferită de valoarea experimentală. Neconcordanţa provine din instabilitatea compusului $TiCl_3$ pur şi fixarea acestuia numai prin complexare în băile menţionate.

Sintetizînd aceste experienţe se constată că există patru tipuri de reacţie de reducere a $TiCl_4$ în $TiCl_3$:

$$TiCl_4\ (gaz) \xrightarrow{\bar{e}} TiCl_3 \quad E_1^{1/2} = -1{,}15\ V/Cl_2 \quad (1)$$
(dizolvat—necomplexat)

$$K_2TiCl_6 \xrightarrow{\bar{e}} TiCl_3 \quad E_2^{1/2} = -0{,}54\ V/Cl_2 \quad (2)$$
(dizolvat—necomplexat)

$$Cs_2TiCl_6 \xrightarrow{\bar{e}} TiCl_3 \quad E_3^{1/2} = -0{,}65\ V/Cl_2 \quad (3)$$
(complexat)

$$TiCl_4\ (gaz) \xrightarrow{\bar{e}} TiCl_3 \quad E_4^{1/2} = 0{,}8\ V/Cl_2 \quad (4)$$

Cînd raza cationului metalului alcalin este mai mică decît cea a potasiului, reducerea decurge după reacţia (1). Cînd baia conţine KCl, $TiCl_4$ acesta poate fi complexat, iar reducerea are loc după ecuaţiile (1) şi (2).

Dacă baia conţine ioni de dimensiuni mari, cum ar fi Rb sau Cs, reacţia decurge după (3) sau (4). În eutecticul CsCl—LiCl, reducerea are loc numai după reacţia (3).

În băile CsCl—LiCl, cationul Ti(III) are un comportament diferit, comparabil cu băile studiate anterior. În domeniul de temperatură 400—550°C dispare treapta de reducere Ti(III)—Ti(II), observată în eutecticul $BaCl_2$—$CaCl_2$—NaCl sau KCl—LiCl (fig. 9). La un potenţial de —1,9 V/Cl_2 se depune metal prin reducerea $Ti(III) \rightarrow Ti^0$. Se observă că acest potenţial este inferior celui de depunere în eutecticul clorurilor de bariu, calciu şi sodiu (—2,1 V/Cl_2).

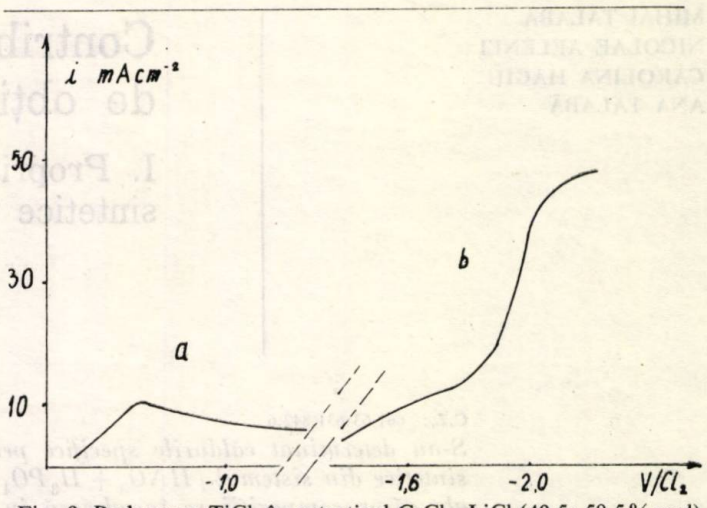


Fig. 9. Reducerea $TiCl_4$ în eutecticul CsCl—LiCl (40,5; 59,5% mol). Temperatura de lucru: 450° C; viteza de baleiaj: 200 mV/min; electrod de lucru: *a* — carbon vitros; *b* — nichel.

Concluzii

Cu cît raza cationului alcalin este mai mare, cu atît complexarea este mai uşoară. Prin complexare se pot reţine în soluţie cantităţi apreciabile de $TiCl_4$. În eutecticul CsCl—LiCl, reducerea Ti(III) la Ti(0) are loc într-o singură treaptă.

Cunoaşterea reacţiilor clorurilor de titan cu diverşi cationi alcalini permite eliminarea unor dificultăţi întîlnite la extragerea titanului de înaltă puritate prin metoda electrolizei în săruri topite [9].

Bibliografie

1. CĂLUŞARU, A., „Electrodeposition of Metal Powders" (Materials science monographs 3). Ed. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—Oxford—New York, 1979, p. 401.
2. SKILIARENKO, S. şi LIPKES, A., Zhur. Prikl. Khim., 18, nr. 1, 1940, p. 2
3. CORDINER, G. D. P. şi WORNER, H. W., Australian J. Appl. Sci., 2, 1951, p. 358.
4. SENDEROFF, S., Metall Rev., 11, 1966, p. 97.
5. QUEMPER, F., DERRO, D. şi RIGAUD, M., J. Electrochem. Soc, 119, 1972, p. 1 353.
6. NARDIN, M. şi LORTHIOIR, G., Conferinţa „Recherche Collective Programme Titane", Rennes—Franţa, 16—17 noiemb. 1976, şi în J. Less. Comm. Metals, 56, 1977, p. 269.
7. NARDIN, M., CHAISSAING, E. şi LORTHIOIR, G., Simpozionul Int. „Molten Salt Electrolysis in Metal Production", Grenoble, 19—21 sept. 1977; publicat în „Institution of Mining and Metallurgy", Londra, 1977, p. 35, 38 şi 38—41.
8. LORTHIOIR, G. şi NARDIN, M., Brevet francez nr. 7622640, 1976.
9. DINU, M., Metalurgia, 36, 1984, nr. 5, p. 261 şi nr. 7, p. 356.
10. PANISH, M. B., J. Phy. Chem., 62, 1959, p. 1325.
11. DEAN, R. S., Met. Ind. (Londra), 90, 1957, p. 143.
12. BOCKRIS, J. O'M., Nature, 178, 1956, p. 654.
13. JAMES, D. S., J. Electrochemical Soc., 112, 1975, p. 921.
14. LISTER, R. L. şi FLENGOS, Ş. N., Canad. J. Chem., 41, 1963, p. 1548.
15. MOROZOV, J. S. şi TOPTIGHIN, Jurn. Priklad. kim., 5, 1960, p. 42.
16. SMIRNOV, M. V., MAXIMOV, V. S. şi CAINENOV, A. P., J. Neorg. kim. 11, 1966, p. 945.
17. KORCHOV, D. V. şi KUDRIASOV, G. N., J. inorg. kim., 13, 1968, p. 850.
18. CHAISSAING, E., BASILE, F. şi LORTHIOIR, G., J. Less Common Metals, 68, 1979, p. 153.
19. FAUDA, A. S., J. Indian of Technology, 20, nr. 4, 1982, p. 139.

Intrat în redacţie: 7.XI.1983.

MIHAI TALABĂ
NICOLAE AELENEI
CAROLINA HAGIU
ANA TALABĂ

Contribuţii la studiul procesului de obţinere a nitrofosfaţilor

I. Proprietăţile termice ale soluţiilor sintetice

C.Z.: 661.63:631.842.6

S-au determinat căldurile specifice pentru o serie de 63 de soluţii sintetice din sistemul $[HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A'']_l$, ale căror compoziţii se încadrează în domeniile de compoziţie ale soluţiilor reale rezultate în procesul de obţinere a nitrofosfaţilor prin dezagregarea nitrică a materiilor prime fosfatice, şi anume: dezagregarea nitrică, cristalizarea $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şi filtrarea $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Măsurătorile s-au efectuat cu un calorimetru adiabatic cu manta izotermă, în domeniile de temperatură implicate în practică.

The heat capacities of a series of 63 synthetic solutions of the $[HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A'']_l$ system, of compositions lying within the composition range of real solutions obtained during the nitric disaggregation of phosphatic rocks were determined. The processes taken into account were: nitric disaggregation, crystallization of $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and filtration of $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. The measurements were accomplished by using an adiabatic calorimeter with isothermal jacket, within the temperature range used in technological practice.

Были определены удельные теплоемкости 63-х синтетических растворов системы $(HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A'')_l$, состав которых лежит в области реальных растворов, образующихся в процессе получения нитрофосфатов нитратным разложением фосфатного сырья а именно: нитратное разложение, кристаллизация $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и фильтрация $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Измерения проводились с помощью адиабатического калориметра с изотермической рубашкой, в области температур, встречающих на практике.

Deosebita dezvoltare a producţiei de nitrofosfaţi, obţinuţi prin dezagregarea materiilor prime fosfatice cu acid azotic determină, în condiţiile actualei crize energetice şi de materii prime, controlul riguros al consumurilor specifice de materiale şi energetice. Calculul consumurilor specifice este legat de întocmirea bilanţului de masă şi a bilanţului termic. Dacă pentru întocmirea bilanţului de masă sînt necesare măsurători de debite şi de compoziţie a materiilor prime şi a intermediarilor, pentru rezolvarea bilanţului termic este necesară şi cunoaşterea mărimilor termice caracteristice sistemului studiat, şi anume: căldurile specifice ale maselor de reacţie şi efectele calorice ale tuturor proceselor de transformare chimică şi de fază implicate în procesul global. Pentru procesul tehnologic de obţinere a nitrofosfaţilor prin dezagregarea nitrică a materiilor prime fosfatice şi separarea parţială a azotatului de calciu, a cărei schemă-bloc este prezentată în figura 1, literatura de specialitate [1—4] nu indică datele necesare efectuării bilanţului termic.

Ing. MIHAI TALABĂ, chim. NICOLAE AELENEI, dr. ing. CAROLINA HAGIU şi ing. ANA TALABĂ, Institutul Politehnic — Iaşi, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Într-o primă etapă a studiului procesului considerat, a fost studiată evaluarea căldurilor specifice pentru sistemul:

$$[HNO_3 + H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + H_2O + A'']_l$$

sistem ce corespunde soluţiilor rezultate în procesele tehnologice principale, şi anume: dezagregarea nitrică (punct de control *A*), cristalizarea $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (punct de control *B*) şi filtrarea-spălarea $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (punct de control *C*).

În vederea stabilirii corelaţiei dintre căldura specifică şi compoziţia chimică a fiecărei soluţii, s-a determinat căldura specifică la o serie de soluţii sintetice, a căror compoziţie a fost astfel aleasă încît să cuprindă toate posibilităţile de compoziţie a soluţiilor reale corespunzătoare celor trei puncte de control considerate. De asemenea, alegerea domeniului de temperatură pentru fiecare set de soluţii s-a făcut corespunzător aceluia care interesează în procesul tehnologic.

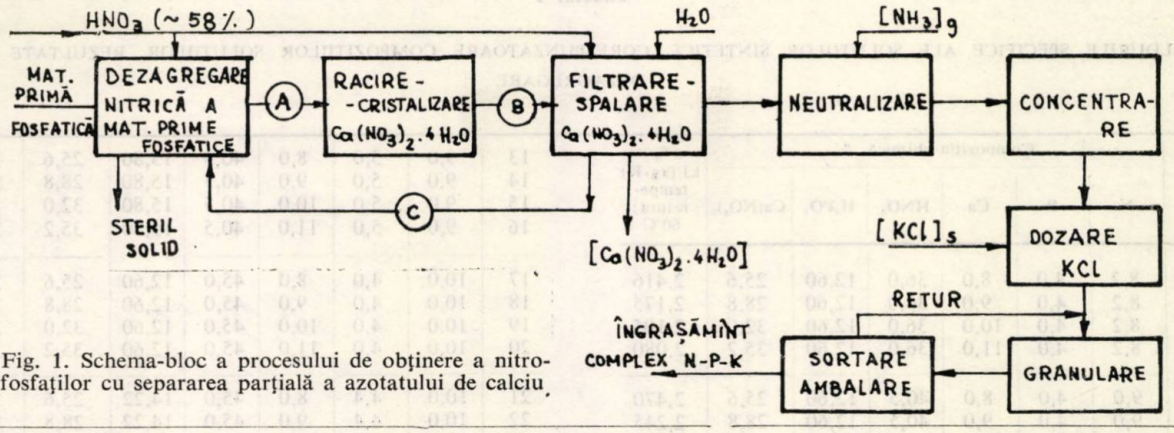


Fig. 1. Schema-bloc a procesului de obținere a nitrofosfaților cu separarea parțială a azotatului de calciu.

Partea experimentală

Măsurătorile experimentale s-au efectuat cu un calorimetru adiabatic cu manta izotermă, a cărei schemă de principiu este prezentată în figura 2.

Deoarece temperaturile de lucru au fost relativ mari în comparație cu temperatura mediului ambiant, pentru a se micșora schimbul de căldură dintre sistem și mediul exterior, vasul calorimetric a fost plasat într-o incintă închisă, a cărei temperatură a fost continuu controlată. Controlul temperaturii în manta s-a făcut electronic, comparativ cu temperatura din vasul calorimetric. Astfel, în domeniul de temperaturi 20—30°C, temperatura în manta a fost menținută egală cu aceea din vasul calorimetric, în timp ce pentru domeniul 30—60°C temperatura în manta s-a menținut cu 1—3°C mai mare decît aceea din vasul calorimetric, pentru a compensa pierderile de căldură prin capac, termometru și agitator. Constanta calorimetrului s-a determinat utilizîndu-se ca lichid de referință apa, pentru care căldura specifică a fost luată din tabele [5].

Determinarea căldurii specifice la soluții s-a făcut prin metoda etalonării electrice: soluțiile au fost încălzite timp determinat, măsurîndu-se puterea debitată de rezistența de încălzire și de ridicarea temperaturii în calorimetru. Timpul de încălzire a fost controlat electronic, asigurîndu-se o reproductibilitate

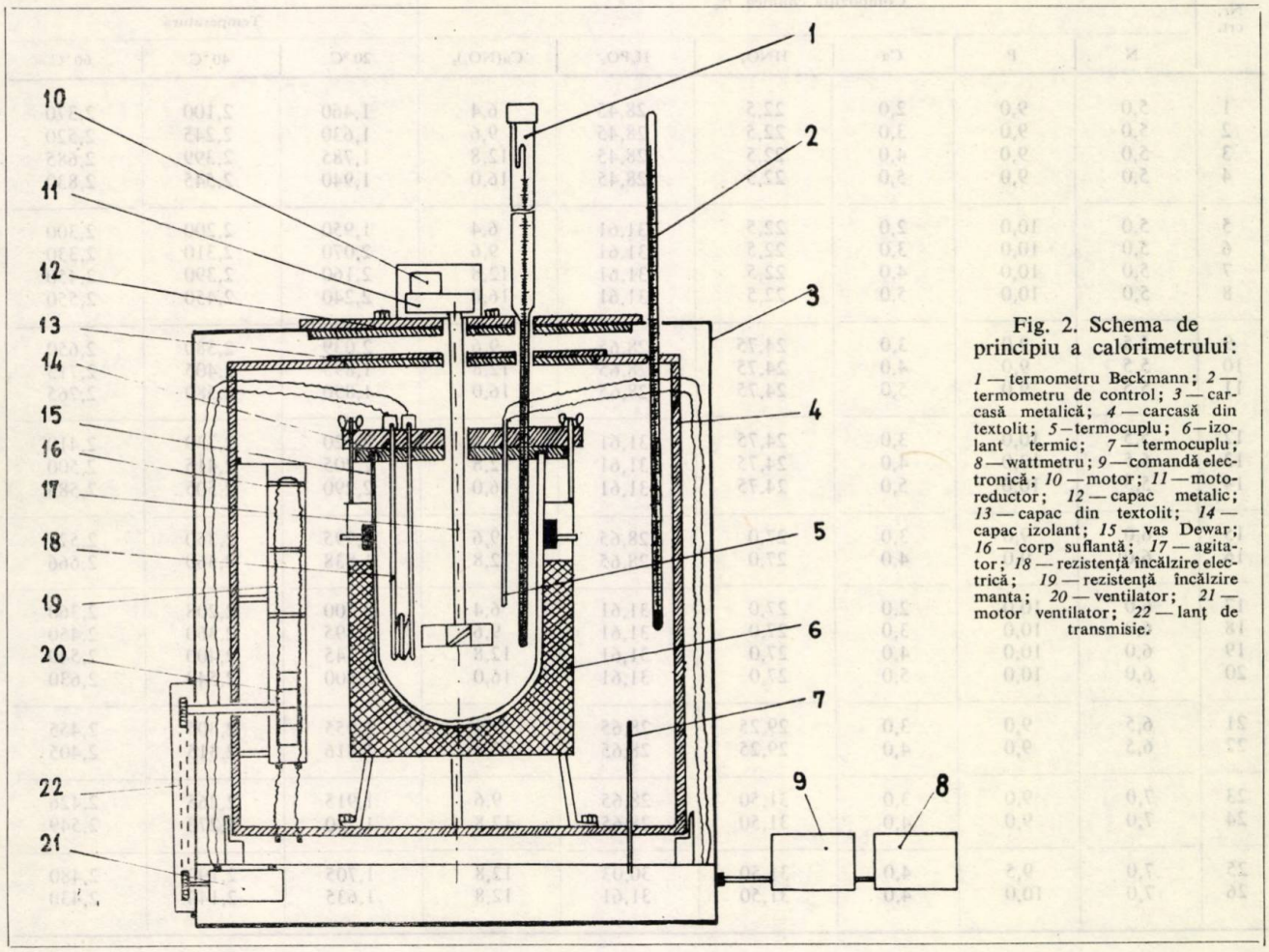


Fig. 2. Schema de principiu a calorimetrului:

1 — termometru Beckmann; *2* — termometru de control; *3* — carcasă metalică; *4* — carcasă din textolit; *5* — termocuplu; *6* — izolant termic; *7* — termocuplu; *8* — wattmetru; *9* — comandă electronică; *10* — motor; *11* — motoreductor; *12* — capac metalic; *13* — capac din textolit; *14* — capac izolant; *15* — vas Dewar; *16* — corp suflantă; *17* — agitator; *18* — rezistență încălzire electrică; *19* — rezistență încălzire manta; *20* — ventilator; *21* — motor ventilator; *22* — lanț de transmisie.

Tabelul 1

CĂLDURILE SPECIFICE ALE SOLUȚIILOR SINTETICE CORESPUNZĂTOARE COMPOZIȚIILOR SOLUȚIILOR REZULTATE LA DEZAGREGARE

Nr. crt.	Compoziția chimică, %						c_s, kJ/(kg·K) temperatura: 60°C
	N	P	Ca	HNO_3	H_3PO_4	$Ca(NO_3)_2$	
1	8,2	4,0	8,0	36,0	12,60	25,6	2,416
2	8,2	4,0	9,0	36,0	12,60	28,8	2,175
3	8,2	4,0	10,0	36,0	12,60	32,0	2,105
4	8,2	4,0	11,0	36,0	12,60	35,2	2,080
5	9,0	4,0	8,0	40,5	12,60	25,6	2,470
6	9,0	4,0	9,0	40,5	12,60	28,8	2,245
7	9,0	4,0	10,0	40,5	12,60	32,0	2,250
8	9,0	4,0	11,0	40,5	12,60	35,2	2,249
9	9,0	4,4	8,0	40,5	14,22	25,6	2,480
10	9,0	4,4	9,0	40,5	14,22	28,8	2,401
11	9,0	4,4	10,0	40,5	14,22	32,0	2,330
12	9,0	4,4	11,0	40,5	14,22	35,2	2,260
13	9,0	5,0	8,0	40,5	15,80	25,6	2,499
14	9,0	5,0	9,0	40,5	15,80	28,8	2,435
15	9,0	5,0	10,0	40,5	15,80	32,0	2,397
16	9,0	5,0	11,0	40,5	15,80	35,2	2,365
17	10,0	4,0	8,0	45,0	12,60	25,6	2,530
18	10,0	4,0	9,0	45,0	12,60	28,8	2,360
19	10,0	4,0	10,0	45,0	12,60	32,0	2,335
20	10,0	4,0	11,0	45,0	12,60	35,2	2,410
21	10,0	4,4	8,0	45,0	14,22	25,6	2,555
22	10,0	4,4	9,0	45,0	14,22	28,8	2,055
23	10,0	4,4	10,0	45,0	14,22	32,0	2,455
24	10,0	4,4	11,0	45,0	14,22	35,2	2,400
25	11,0	4,0	8,0	49,5	12,60	25,6	2,505
26	11,0	4,0	9,0	49,5	12,60	28,8	2,450
27	11,0	4,0	10,0	49,5	12,60	32,0	2,460
28	11,0	4,0	11,0	49,5	12,60	35,2	2,575

Tabelul 2

CĂLDURILE SPECIFICE ALE SOLUȚIILOR SINTETICE CORESPUNZĂTOARE SISTEMELOR REZULTATE DUPĂ CRISTALIZARE

Nr. crt.	Compoziția chimică, %						c_s, kJ/(kg·K) Temperatura		
	N	P	Ca	HNO_3	H_3PO_4	$Ca(NO_3)_2$	20 °C	40 °C	60 °C
1	5,0	9,0	2,0	22,5	28,45	6,4	1,460	2,100	2,370
2	5,0	9,0	3,0	22,5	28,45	9,6	1,630	2,245	2,520
3	5,0	9,0	4,0	22,5	28,45	12,8	1,785	2,399	2,685
4	5,0	9,0	5,0	22,5	28,45	16,0	1,940	2,545	2,830
5	5,0	10,0	2,0	22,5	31,61	6,4	1,950	2,200	2,300
6	5,0	10,0	3,0	22,5	31,61	9,6	2,070	2,310	2,330
7	5,0	10,0	4,0	22,5	31,61	12,8	2,160	2,390	2,450
8	5,0	10,0	5,0	22,5	31,61	16,0	2,240	2,450	2,550
9	5,5	9,0	3,0	24,75	28,65	9,6	2,039	2,380	2,650
10	5,5	9,0	4,0	24,75	28,65	12,8	1,895	2,405	2,715
11	5,5	9,0	5,0	24,75	28,65	16,0	1,890	2,580	2,765
12	5,5	10,0	3,0	24,75	31,61	9,6	2,120	2,330	2,410
13	5,5	10,0	4,0	24,75	31,61	12,8	2,205	2,415	2,500
14	5,5	10,0	5,0	24,75	31,61	16,0	2,290	2,505	2,585
15	6,0	9,0	3,0	27,0	28,65	9,6	1,995	2,350	2,525
16	6,0	9,0	4,0	27,0	28,65	12,8	1,838	2,360	2,666
17	6,0	10,0	2,0	27,0	31,61	6,4	2,100	2,208	2,360
18	6,0	10,0	3,0	27,0	31,61	9,6	2,195	2,360	2,450
19	6,0	10,0	4,0	27,0	31,61	12,8	2,345	2,400	2,540
20	6,0	10,0	5,0	27,0	31,61	16,0	2,800	2,540	2,630
21	6,5	9,0	3,0	29,25	28,65	9,6	1,955	2,305	2,455
22	6,5	9,0	4,0	29,25	28,65	12,8	1,816	2,315	2,405
23	7,0	9,0	3,0	31,50	28,65	9,6	1,915	2,265	2,426
24	7,0	9,0	4,0	31,50	28,65	12,8	1,780	2,270	2,549
25	7,0	9,5	4,0	31,50	30,03	12,8	1,705	2,199	2,480
26	7,0	10,0	4,0	31,50	31,61	12,8	1,635	2,140	2,430

Tabelul 3

CĂLDURILE SPECIFICE ALE SOLUȚIILOR SINTETICE CORESPUNZĂTOARE ACIDULUI DE SPĂLARE

Nr. crt.	Compoziția chimică, %						c_s, kJ/(kg·K) Temperatura	
	N	P	Ca	HNO_3	H_3PO_4	$Ca(NO_3)_2$	40 °C	60 °C
1	11,74	3,0	2,5	52,83	9,48	8,0	2,309	2,398
2	11,74	3,0	3,0	52,83	9,48	9,6	2,310	2,312
3	11,74	3,0	3,5	52,83	9,48	11,2	2,330	2,420
4	11,74	3,5	2,5	52,83	11,06	8,0	2,360	2,435
5	11,74	3,5	3,0	52,83	11,06	9,6	2,496	2,730
6	11,74	3,5	3,5	52,83	11,06	11,2	2,490	2,565
7	11,74	4,0	2,5	52,83	12,64	8,0	2,471	2,455
8	11,74	4,0	3,0	52,83	12,64	9,6	2,677	2,816
9	11,74	4,0	3,5	52,83	12,64	11,2	3,070	3,156

în limitele a ±0,01 s. Temperatura în vasul calorimetric s-a urmărit cu un termometru Beckmann, citirile făcîndu-se cu precizie de ±0,001 grade, evaluarea variației de temperatură făcîndu-se prin interpolarea grafică. Puterea debitată de rezistența de încălzire s-a măsurat cu un wattmetru de tip EL-21 (clasa de precizie 0,2).

Căldura specifică a soluției s-a calculat cu relația:

$$c_s = \frac{P \cdot \tau - C \cdot \Delta T}{m \cdot \Delta T} \cdot J/(kg \cdot K) \quad (1)$$

unde:

P este puterea debitată de rezistență, W;

τ — timpul de încălzire, s;

m — masa soluției, kg;

ΔT — creșterea temperaturii în calorimetru, K;

C — constanta calorimetrului, $J \cdot K^{-1}$.

Pentru fiecare soluție s-au făcut 4—5 determinări și s-a considerat media aritmetică a valorilor obținute.

Rezultate și discuții

Căldurile specifice ale soluțiilor sintetice, determinate experimental, sînt prezentate în tabelul 1, pentru domeniul de compoziție corespunzător soluțiilor rezultate la dezagregare, în tabelul 2, pentru domeniul de compoziție a soluțiilor rezultate la cristalizarea $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, și în tabelul 3, pentru soluțiile corespunzătoare acidului de spălare.

Concluzii

Rezultatele experimentale, însumînd căldurile specifice la un număr de 63 de soluții sintetice, a căror compoziție cuprinde toate amestecurile reale întîlnite în procesul de obținere a îngrășămîntului complex N—P—K prin dezagregarea nitrică a materiilor prime fosfatice, scot în evidență caracterul complex al influenței diverșilor componenți asupra căldurii specifice a soluțiilor.

Întrucît valorile căldurilor specifice au fost obținute pentru domeniile de temperatură implicate în practică (60°C — pentru soluția de dezagregare, 20—60°C — pentru soluțiile rezultate la filtrare și 40—60°C — pentru acidul de spălare), iar domeniul de compoziție cuprinde toate soluțiile reale, datele raportate sînt suficiente pentru întocmirea bilanțului termic în primele trei faze ale procesului de obținere a nitrofosfaților.

Bibliografie

1. BRIȚKE, E. V., KAPUSTINSKII, A. F., VESELOVSKII, B. K., SAMOVSKII, L. M., CENȚOVA, L. G. și ANVAER, B. I., „Termiceskie constanti neorganiceskih vescestv", Izd. Akad. Nauk — S.S.S.R, Moskova, 1949.
2. NENIȚESCU, C. D. și IOAN, V. „Manualul inginerului chimist", vol. II, Ed. Tehnică, București, 1952.
3. • • • „Landolt Börnstein Zahlenwerte und Functionen", vol. II, partea IV, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
4. BARIN, I. și KNACKE, O., „Thermochemical Properties of inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin, 1973.
5. • • • Rev. Chim., (București), 32, nr. 7, 1981, p. 691.

Intrat în redacție: 5.IX.1983.

LIVIA MARTONY
MARIA MRACEC
AGNETA BALINT
ANA MAURER
TULIU SIMONESCU

Metodă spectrofotometrică de analiză a amestecurilor de K_2PtCl_4 și K_2PtCl_6

C.Z.: 543.42.062:546.32–386

Metoda se bazează pe aditivitatea absorbanților în compuși care au benzi de absorbție în aceeași zonă a lungimilor de undă. În cazul particular a două concentrații necunoscute c_1 și c_2 corespunzînd unui amestec al celor doi compuși în soluție, este necesară rezolvarea unui sistem de două ecuații, tipul (1). În acest scop au fost înregistrate spectrele a doi compuși (K_2PtCl_4 și K_2PtCl_6) în HCl 1N la două lungimi de undă pentru care s-au determinat coeficienții molari de extincție. S-au prelucrat statistic 30 de valori pentru fiecare coeficient molar utilizat. În lucrare se dau coeficienții molari de extincție determinați cu o precizie de 95% ca și intervalul de încredere al mediei.

The metod is based on the absorbants additivity in compounds having bends in the same area of wavelenght: In the particular case of two unknown concentrations c_1 and c_2 corresponding to two compounds mixed in a solution, it is necessary to solve a system of two equations of type (1). In order to do that the spectra of the two compounds (K_2PtCl_4 and K_2PtCl_6) in HCl 1N were registred at which the corresponding molar extinction coefficients were determined. There were established statistically 30 values for each molar extinction coefficient used. The molar absorbtion coefficients determined to a precision of 95%, as well the confidence interval of the average and that of a determination are given.

Метод основывается на аддитивности абсорбционностей n компонентов, абсорбирующих при одной и той же длине волны. В частном случае двух неизвестных концентраций C_1 и C_2, соответствующем смеси двух компонентов в растворе необходимо решение системы двух управнений типа (1). С этой целью зарегистрировались спектры двух соединений (K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6) в HCl 1N при двух λ для которых определялись молярные коэффициенты экстинкции ε. Статистически обрабатывалось 30 значений для каждого использованного молярного коэффициента. В роботе представлены молярные коэффициенты экстинкции, определенные с точностью 95%, а также интервал уверенности среднего.

Metoda elaborată se bazează pe aditivitatea absorbanțelor diferiților compuși în soluție, la o anumită lungime de undă, exprimată de relația:

$$A = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i c_i l \qquad (1)$$

unde:

ε_1 este coeficientul molar de extincție (absorbtivitatea molară) corespunzător celui de-al i-lea compus ($dm^3 \cdot mol^{1-} \cdot cm^{-1}$) din cei n compuși care absorb la aceeași λ;

c_1 — concentrația molară a celui de-al i-lea compus ($mol \cdot dm^3$);

l — grosimea stratului, cm

Ing. LIVIA MARTONY, ing. MARIA MRACEC, ing. AGNETA BALINT, ing. ANA MAURER și ing. TULIU SIMIONESCU, Centrul de Chimie–Timișoara.

Deoarece, atît concentrația K_2PtCl_4, cît și a K_2PtCl_6, în amestec, sînt necunoscute, pentru determinarea lor s-au măsurat absorbanțele soluțiilor la două lungimi de undă, astfel alese încît la o lungime de undă absorbanța K_2PtCl_6 să fie maximă în raport cu a K_2PtCl_4, iar la a doua lungime de undă absorbanța K_2PtCl_4 să fie maximă în raport cu a K_2PtCl_6.

Partea experimentală

Spectrele de absorbție au fost înregistrate în raport cu HCl 1 N, utilizîndu-se un spectrofotometru UV—VIS, SP—800, UNICAM.

Reactivi:

Pentru pregătirea soluțiilor au fost utilizate următoarele substanțe: K_2PtCl_4, p.a., K_2PtCl_6, p.a., HCl, p.a. soluție 1 N.

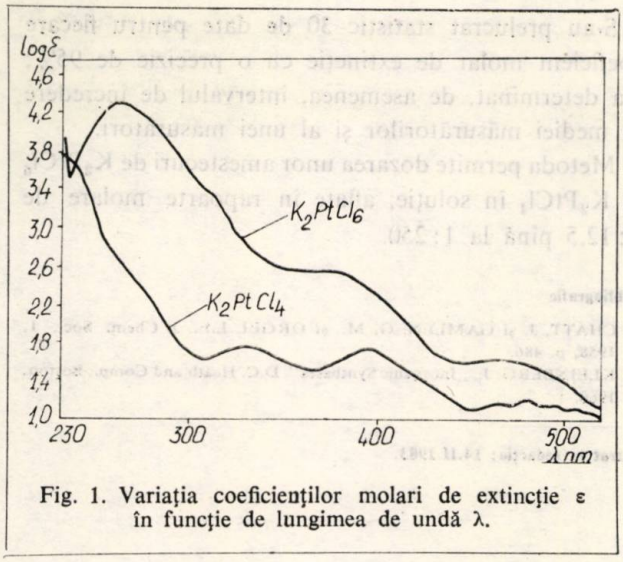


Fig. 1. Variația coeficienților molari de extincție ε în funcție de lungimea de undă λ.

Procedeu:

0,050 g amestec se cîntăresc pe o balanță analitică cu o precizie de 0,0002 g, se introduce cantitativ într-un balon cotat de 50 cm^3, se aduce balonul cotat la semn cu HCl 1 N. Soluția trebuie să fie clară, fără eventuale reziduuri de Pt metal.

Se înregistrează spectrul de absorbție al soluției între 230 și 500 nm, utilizîndu-se pentru aceasta cuve din cuarț cu grosimea de 1, 2 sau 4 cm, în funcție de gradul de impurificare a produsului. Valorile absorbanțelor citite la $\lambda = 235$ și $\lambda = 290$ nm se introduc în formulele (2) și (3) și se calculează concentrația în cei doi compuși ai produsului brut sau purificat.

Rezultate și discuții

Stabilirea celor două lungimi de undă la care diferența absorbtivităților este maximă s-a făcut prin înregistrarea spectrelor unor soluții de K_2PtCl_4 și K_2PtCl_6 în acid clorhidric 1 N, considerînd pentru aceasta că procesul de hidroliză este lent în acest mediu și nu modifică alura spectrului, cel puțin 24 de ore [1,2]. În figura 1 se reprezintă dependența dintre ε și λ pentru ambii compuși studiați.

Din spectrele de absorbție se observă că diferențele maxime între coeficienții molari de extincție ai celor doi compuși sînt la 290, respectiv 235 nm.

S-a determinat, de asemenea, domeniul de încredere al unei măsurători, precum și al mediei măsurătorilor ($S_{\bar{x}}$).

După eliminarea valorilor îndoielnice (admițînd o eroare de 5%), au rezultat coeficientii molari de extincție pentru ambii compuși, la cele două lungimi de undă considerate optime pentru scopul propus. Valorile coeficienților molari de extincție astfel calculați sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR MOLARI DE EXTINCȚIE

Compusul	λ=235 nm	λ = 290 nm
K_2PtCl_4	6 080 ± 35 6 050 ± 84	67 ± 4 67 ± 18
K_2PtCl_6	2 995 ± 53 2 995 ± 232	7 868 ± 151 7 868 ± 753

Înlocuind valorile coeficienților molari de extincție ai celor doi compuși în ecuația (1), se obțin relațiile (2) și (3), cu ajutorul cărora se poate determina concentrația în K_2PtCl_6 și K_2PtCl_4 a unei soluții la un moment dat:

$$C_{K_2PtCl_6} = \frac{l^{235} \cdot A^{290} \cdot \varepsilon^{235}_{K_2PtCl_4} - l^{290} \cdot A^{235} \cdot \varepsilon^{290}_{K_2PtCl_4}}{l^{235} \cdot l^{290} \left(\varepsilon^{290}_{K_2PtCl_6} \cdot \varepsilon^{235}_{K_2PtCl_4} - \varepsilon^{235}_{K_2PtCl_6} \cdot \varepsilon^{290}_{K_2PtCl_4}\right)} \quad (2)$$

$$C_{K_2PtCl_4} = \frac{l^{290} \cdot A^{235} \cdot \varepsilon^{290}_{K_2PtCl_6} - l^{235} \cdot A^{290} \cdot \varepsilon^{235}_{K_2PtCl_6}}{l^{235} \cdot l^{290} \left(\varepsilon^{290}_{K_2PtCl_6} \cdot \varepsilon^{235}_{K_2PtCl_4} - \varepsilon^{235}_{K_2PtCl_6} \cdot \varepsilon^{290}_{K_2PtCl_4}\right)} \quad (3)$$

unde:

A^{235}, A^{290} sînt absorbanțele măsurate la 235 și 290 nm;

l^{235}, l^{290} — grosimea stratului, cm;

$\varepsilon^{235}_{K_2PtCl_6}$, $\varepsilon^{290}_{K_2PtCl_6}$, $\varepsilon^{235}_{K_2PtCl_4}$, $\varepsilon^{290}_{K_2PtCl_4}$ — coeficienții molari de extincție ai hexacloroplatinatului de potasiu la 235 și 290 nm, $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; coeficinții molari de extincție ai tetracloroplatinatului de potasiu la 235 și 290 nm, $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}\gamma$.

Verificarea metodei s-a făcut prin înlocuirea în expresiile (2) și (3) a valorilor experimentale ale absorbanțelor unor soluții în care cei doi componenți

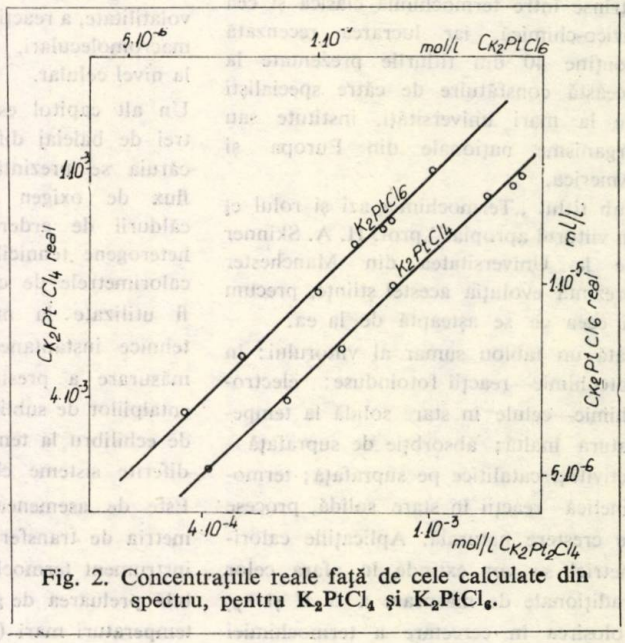


Fig. 2. Concentrațiile reale față de cele calculate din spectru, pentru K_2PtCl_4 și K_2PtCl_6.

se găsesc în rapoarte molare de la 1:12,5 pînă la 1:250 (K_2PtCl_6: K_2PtCl_4).

Concordanţa bună dintre concentraţiile reale şi cele determinate din spectru ale unor serii de amestecuri sintetice ale celor doi compuşi sînt reprezentate în figura 2.

Concluzii

În lucrare se propune o metodă spectrofotometrică pentru dozarea simultană în soluţie de HCl 1N a K_2PtCl_6 şi K_2PtCl_4, prin măsurarea absorbtivităţilor celor doi compuşi la două lungimi de undă şi calcularea coeficienţilor molari de extincţie corespunzători.

S-au prelucrat statistic 30 de date pentru fiecare coeficient molar de extincţie cu o precizie de 95%; s-a determinat, de asemenea, intervalul de încredere al mediei măsurătorilor şi al unei măsurători.

Metoda permite dozarea unor amestecuri de K_2PtCl_6 şi K_2PtCl_4 în soluţie, aflate în rapoarte molare de 1:12,5 pînă la 1:250.

Bibliografie

1. CHATT, J. şi GAMLEN, G. M., şi ORGEL L.E., J. Chem. Soc., 1, 1958, p. 486,
2. KLEINBERG, J., „Inorganic Syntheses", D.C. Heath and Comp., Boston. 1960.

Intrat în redacţie: 14.II.1983.

recenzii

* * * Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems. **Termochimia şi aplicaţiile ei la sisteme chimice şi biochimice.** Editată de Manuel A. V. Ribeiro da Silva, Ed. D. Reidel, Dordrecht-Boston-Lancaster, 1984, 845 pag.

Consfătuirea organizată de către NATO Advanced Study Institute pe tema „Termochimia azi şi rolul ei în viitorul apropiat", ţinută în Viana do Castelo, Portugalia, între 5 şi 15 iulie 1982, a avut drept scop stabilirea unei legături mai strînse între termochimia clasică şi cea fizico-chimică, iar lucrarea recenzată conţine 40 din titlurile prezentate la această consfătuire de către specialişti de la mari universităţi, institute sau organisme naţionale din Europa şi America.

Sub titlul „Termochimia azi şi rolul ei în viitorul apropiat" prof. H. A. Skinner de la Universitatea din Manchester prezintă evoluţia acestei ştiinţe, precum şi ceea ce se aşteaptă de la ea.

Iată un tablou sumar al viitorului: în fotochimie—reacţii fotoinduse; electrochimie—celule în stare solidă la temperatură înaltă; absorbţie de suprafaţă—activităţi catalitice pe suprafaţă; termocinetică—reacţii în stare solidă, procese de creştere naturală. Aplicaţiile calorimetriei se vor extinde în afara celor tradiţionale de măsurare a ΔH şi c_p. Folosirea în cercetare a termochimiei se referă îndeosebi la utilizarea calorimetrelor moderne în cercetarea medicală, spitale, sectorul farmaceutic şi institutele de cercetări agricole. Deja s-au obţinut rezultate deosebite ca urmare a colaborării între biochimişti şi calorimetrişti.

Unele lucrări din volum prezintă tehnica, teoria şi aplicaţiile calorimetriei de titrare, pentru sistemele chimice în interacţiune şi microcalorimetria, care a permis extinderea domeniului calorimetriei în domeniul materialelor scumpe, a compuşilor greu solubili, cu mică volatilitate, a reacţiilor implicînd compuşi macromoleculari, urmărirea proceselor la nivel celular.

Un alt capitol este rezervat calorimetrei de baleiaj diferenţial, în cuprinsul căruia se prezintă un calorimetru cu flux de oxigen pentru determinarea căldurii de ardere a mostrelor mari heterogene tehnicile cu ajutorul cărora calorimetrele de conducţie termică pot fi utilizate la măsurarea unor forţe tehnice instantanee şi posibilităţile de măsurare a presiunii de vapori şi a entalpiilor de sublimare, precum şi studii de echilibru la temperaturi înalte pentru diferite sisteme chimice.

Este de asemenea prezentată spectrometria de transfer de masă ca un nou instrument termochimic, care face posibilă preluarea de gaze reactive direct la temperaturi mari (peste 1500°C) şi presiuni înalte, în vederea caracterizării lor cantitative.

O serie de lucrări prezintă mărimi termodinamice pentru o serie de interacţiuni, cum ar fi ionizarea protonică, liganzi metalici, reacţii de oxidare-reducere, precum şi teoria legăturilor în liganzi metalici.

Pentru β-dicetone şi metal-β-dicetone sînt trecute în revistă datele termochimice accesibile ale entalpiilor standard de formare, sublimare sau vaporizare.

O serie de lucrări se ocupă de termochimia compuşilor organo-metalici, ai compuşilor moleculari ai metalelor tranziţionale.

Alte lucrări prezintă microcalorimetria ca instrument analitic în biologie şi, în general, aplicarea calorimetriei la ştiinţele vieţii, cum ar fi energetica tranziţiilor structurale a acizilor nucleici, reacţii de legare în biochimie, termochimia celulară, aplicaţiile calorimetriei de baleiaj diferenţial la soluţiile de proteine.

Se prezintă aplicarea metodelor experimentale la studiul ionilor în fază gazoasă şi aplicaţiile calorimetriei de joasă temperatură la unele probleme actuale ale stării solide, ale cristalelor.

Peste 1 000 de indicaţii bibliografice însoţesc cele 40 de lucrări prezentate în volum. Cartea cuprinde un index pe subiecte, lista completă a participanţilor, precum şi instituţiile de la care provin.

ION TĂNASE
IULIANA VARTIRES
NICOLAE D. TOTIR
CONSTANTIN LUCA

Studiul reducerii ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur

C.Z.: 546.716.542.941

S-a studiat reducerea ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur în mediu apos pe baza măsurătorilor polarografice în curent continuu și în curent alternativ sinusoidal. Reducerea este controlată de difuzie, dar procesul nu este reversibil. Au fost calculați parametrii cinetici ai procesului de electrod, valorile constantei de viteză k_s fiind de ordinul a 10^{-4} cm.s^{-1}, ceea ce indică un proces cvasi-reversibil de electrod atît în curent continuu cît și în curent alternativ sinusoidal.

The reduction of Mn^{2+} ion on Hg dropping electrode in aqueous media using polarographic measurements in direct and sinusoidal alternating currents has been studied. The reaction is limited by diffusion but the process is not a reversible one. The kinetic parameters of the electrode process have been calculated, the rate constant k_S values being around 10^{-4} cm.sec^{-1}. This value indicates a quasi-reversible electrode process both in direct current and sinusoidal alternating current.

Было изучено восстановление иона Mn^{2+} на ртутном капельном электроде в водной среде, используя в этой цели полярографические измерения в постоянном и синусоидальном переменном токе. Восстановление лимитируется диффузией, но процесс является необратим. Были вычислены кинетические параметры электродного процесса, значения постоянной скорости K_s 10^{-4}см·сек$^{-1}$. Это значение указывает на почти обратимый электродный процесс как в постоянном, так и в синусоидальном переменном токе.

Elaborarea unor metode electroanalitice pentru dozarea urmelor de mangan, care să coboare limita de sensibilitate în domeniul de concentrații de 10^{-9} mol·dm^{-3}, necesită, înainte de toate, un studiu aprofundat asupra cineticii de reducere a ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur în diferiți electroliți indiferenți în mediu apos.

Ionul Mn^{2+} prezintă o solubilitate mică în mercur (0,0018%), iar mecanismul de reducerea sa pe electrodul de mercur este destul de complex, ceea ce imprimă o comportare aparte a acestui ion în procesele de electrod. Reducerea ionului manganos pe electrodul picurător de mercur a fost studiată polarografic, arătîndu-se că acesta prezintă o undă de reducere bine definită a curentului de difuziune în soluții de cloruri alcaline și alcalino-pămîntoase ca electroliți indiferenți, atunci cînd se folosește drept supresor de maxime gelatina [1], caz în care potențialul de semiundă este cuprins între −1,500 și 1,600 V față de electrodul de calomel saturat. Diferitele aspecte ale acestei reduceri sînt prezentate în literatura de specialitate de către mai mulți cercetători. Astfel, Verdier [2] a arătat că potențialul de semiundă se modifică ușor cu modificarea vitezei de picurare; în KCl 0,1 mol·dm^{-3}, cu un timp de picurare de 2 sec, $E_{1/2} = -1{,}513$ V, iar cu un timp de picurare de 6 sec, $E_{1/2} = -1{,}499$ V față de electrodul de calomel saturat. Hamamoto [3] a arătat că intensitatea curentului de difuziune este o funcție liniară de concentrație în electroliți indiferenți clorurii alcaline, liniaritate care nu se mai păstrează la concentrații foarte mici de mangan. O undă de reducere bine definită a fost obținută în mediu amoniacal ($E_{1/2} = -1{,}650$ V) [4] și în tiocianat de potasiu în prezență de gelatină 0,01% [5]. Verdier [2] și Meites [6] au studiat reducerea ionului manganos în mediu de cianură, iar Heyrowsky [7] și Bourelier [8] au studiat oscilopolarografic complecșii manganului formați în soluții de tartrați alcalini [9] și în mediu de pirofosfat [10].

Gaur și Goswami [11, 12] au studiat reducerea ionului manganos pe electrodul picurător de mercur în amestecuri apoase și neapoase și au calculat parametrii cinetici ai procesului de electrod, folosind metodele Matsuda și Gelings pentru procese cvasireversibile de electrod. Reducerea ionului Mn^{2+} în medii neapoase a fost studiată de către Kolthoff și Coetze [13] în acetonitril, de Brown și Hsiung [14] în formaldehidă și de către Gaur și Jain [15] în amestecuri apoase de etilenglicol și propanol.

În prezenta lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor proprii privind elucidarea cineticii de electrod a ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur

Dr. chim. ION TĂNASE și prof. dr. doc. chim. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chm. IULIANA VARTIRES și dr. chim. NICOLAE D. TOTIR, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

prin polarografie în curent alternativ sinusoidal şi polarografie în curent continuu.

Partea experimentală

Măsurătorile polarografice în curent alternativ sinusoidal cît şi în curent continuu, au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic cu trei electrozi tip PRG 3 Tacussel. Drept electrod de lucru s-a utilizat un electrod picurător de mercur cu următoarele caracteristici: capilară tip CMT 10/68 Tacussel, cu diametrul interior de 60—80 μm, $m = 5\,533$ $mg \cdot s^{-1}$, $t_1 = 2{,}087$ s, la $-1{,}500$ V faţă de electrodul de calomel saturat în KCl 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$, la o înălţime $h = 47$ cm a coloanei de mercur. Ca electrod de referinţă s-a folosit un electrod de calomel saturat tip K401 Radiometer, iar ca electrod auxiliar, un electrod de platină spiralat cu suprafaţă activă mare, tip Pt121 Tacussel.

Toate măsurătorile s-au efectuat în condiţii riguros controlate de temperatură la $25 \pm 0{,}1$°C. Îndepărtarea urmelor de oxigen din soluţie s-a realizat prin barbotarea unui curent de argon purificat. Substanţele utilizate au fost de tip p.a., puritate spectrografică Johnson Mathey, sau de înaltă puritate tip Aristar-BDH, respectiv Selectipur Merck. Apa folosită pentru prepararea soluţiilor şi spălarea sticlăriei de lucru a fost tetradistilată, ultima distilare efectuîndu-se într-o instalaţie confecţionată din cuarţ.

Rezultate şi discuţii

Mecanismul reducerii ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur a fost studiat prin polarografie în curent continue, unde există metode care oferă criterii riguroase pentru aprecierea reversibilităţii reacţiei de electrod. Dozarea urmelor de mangan la concentraţii mai mici decît 10^{-6} $mol \cdot dm^{-3}$ a impus să se utilizeze polarografia în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă şi voltametria de stripping în curent alternativ sinusoidal, motiv pentru care a fost necesar să se studieze procesele de electrod în condiţiile acestor metode. Reversibilitatea unui proces de electrod în polarografia în curent alternativ sinusoidal trebuie definită mult mai riguros decît în curent continuu, deoarece aici frecvenţa tensiunii alternative suprapuse joacă un rol important în acest sens, putînd face ca un proces de electrod reversibil la o anumită frecvenţă să devină ireversibil la altă frecvenţă. Tensiunea alternativă suprapusă tensiunii continue conduce la o duplicitate a polarogramei, parametrul timp fiind controlat deopotrivă de timpul de viaţă al picăturii şi de frecvenţa tensiunii alternative.

În medii apoase de halogenuri, azotaţi, sulfaţi, perclorati, acetat, oxalat, citrat, tartrat, ionul Mn^{2+} produce o singură undă cvasi-reversibilă de reducere bine definită atît în curent continuu, cît şi în curent alternativ sinusoidal. Reducerea este controlată de difuziune, fapt verificat prin reprezentarea curentului de difuziune, i_d, în funcţie de $\sqrt{h}$ şi prin valorile coeficienţilor de temperatură.

Polarogramele în curent continuu, precum şi cele în curent alternativ sinusoidal au fost înregistrate după dezaerarea timp de 15 min a soluţiilor. Polarogramele înregistrate au fost analizate logaritmic, reprezentîndu-se grafic $\log \dfrac{i}{i_d - i} = f(E)$ pentru polarogramele în curent continuu, respectiv, $\log \left[\left(\dfrac{i}{i_p} \right)^{1/2} \pm \right.$ $\left. \pm \left(\dfrac{i}{i_p - i} \right)^{1/2} \right]$ pentru polarogramele obţinute în curent alternativ sinusoidal, în vederea calculării parametrilor cinetici care caracterizează reacţia de electrod. La rîndul lor, parametrii cinetici au facilitat aprecierea gradului de reversibilitate al acesteia. Parametrii cinetici ai reacţiei de electrod pot fi calculaţi numai din date obţinute prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, dar în aceste condiţii calculele sînt foarte complicate. Există şi o altă cale de acces la aceşti parametri utilizînd simultan măsurătorile polarografice în curent continuu şi cele în curent alternativ sinusoidal [16].

Astfel, relaţia:

$$E^p = E^r_{1/2} + \frac{RT}{nF} \frac{\ln (\alpha)}{\beta} \tag{1}$$

cu:

$$\alpha + \beta = 1, \tag{2}$$

permite calcularea coeficienţilor de transfer în curent alternativ, α şi β, dacă se cunoaşte potenţialul de semiundă reversibil, $E^r_{1/2}$. Pentru determinarea lui $E^r_{1/2}$ s-a apelat la metoda Matsuda [17—19] pentru procese cvasi-reversibile de electrod, utilizînd în acest sens analiza logaritmică a polarogramelor în curent continuu, obţinute în aceleaşi condiţii cu cele în curent alternativ sinusoidal. Spre deosebire de procesele reversibile de electrod, la care reprezentarea grafică $\log \left(\dfrac{i}{i_d - i} \right) = f(E)$ este liniară cu panta de $n/0{,}059$, sau cele total ireversibile la care panta este $\alpha n/0{,}059$, pentru un proces cvasi-reversibil de electrod, aceasta nu mai este liniară ci este o curbă (fig. 1). La potenţiale suficient de pozitive, $\bar{i} = \bar{i}_{rev}$; prin urmare tangenta dusă la curba de analiză logaritmică, cînd $E \to \infty$, intersectează axa potenţialelor la $E'_{1/2}$.

Potenţialul de semiundă reversibil, $E_{1/2}$, este determinat din relaţia:

$$E^r_{1/2} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \exp \left[\frac{\alpha\, nF}{RT} (E_{1/2} - E'_{1/2}) \right] \right\}. \tag{3}$$

Tot din această curbă de analiză logaritmică poate fi determinat şi coeficientul de transfer în curent continuu, α, din panta tangentei dusă la curbă, la potenţiale suficient de negative, unde $i_{rev} = i_d$, din

$$-\alpha n = \frac{2{,}303\, RT}{nF} \left(\frac{\Delta \log (i_d - i)/i}{\Delta E} \right)_{E \to \infty} \tag{4}$$

Pe baza studiului teoretic publicat de Matsuda [20] pentru procese cvasireversibile de electrod, Tamamushi şi Tanaka [21] au arătat că într-un anumit punct al unei polarograme în curent

alternativ sinusoidal cotangenta unghiului de fază variază liniar cu $\omega^{1/2}$, această relație de dependență liniară fiind descrisă de relația:

$$\operatorname{ctg} \Phi = 1 + \frac{(2D\omega)^{1/2}}{k_s\left[\exp\left(-\frac{nF(E-E^r_{1/2})}{RT}\right) + \exp\left(-\frac{nF(E-E^r_{1/2})}{RT}\right)\right]} \quad (5)$$

E fiind potențialul corespunzător punctului de pe polarogramă considerat. Din ecuația (5) rezultă că atunci cînd $E = E^r_{1/2}$,

$$\operatorname{ctg} \Phi = 1 + \frac{(2D\omega)^{1/2}}{2^{1/2} k_s} \quad (6)$$

Cînd coeficientul de difuziune este cunoscut, constanta de viteză, k_s, poate fi calculată din relația:

$$k_s = \frac{D^{1/2}}{\frac{2^{1/2}\,\Delta \operatorname{ctg} \Phi}{\Delta \omega^{1/2}}} \quad (7)$$

Coeficienții de difuziune au fost calculați pe baza ecuației lui Ilkovic din polarogramele obținute în curent continuu.

Pentru a se stabili condițiile optime pentru determinarea manganului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal au fost variați principalii parametri de care depinde procesul de electrod: electrolitul indiferent, concentrația electrolitului indiferent, temperatura de lucru, *p*H-ul soluției. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele studiului cinetic al reducerii ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur în 28 de electroliți indiferenți, obținute pe baza măsurătorilor polarografice în curent alternativ sinusoidal și în curent continuu.

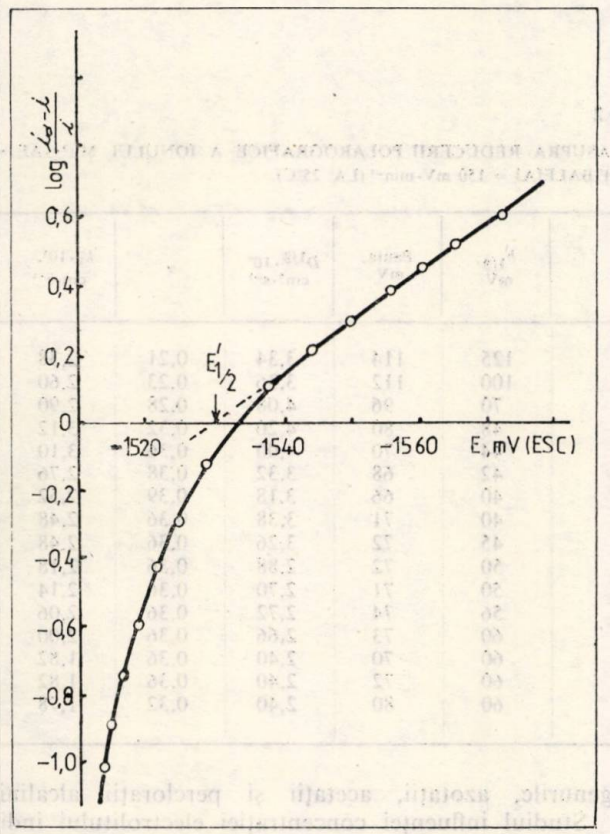


Fig. 1. Curba de analiză logaritmică a polarogramei în curent continuu obținută pentru reducerea ionului Mn^{2+} în KCl 0,1 mol.dm^{-3} ca electrolit indiferent.

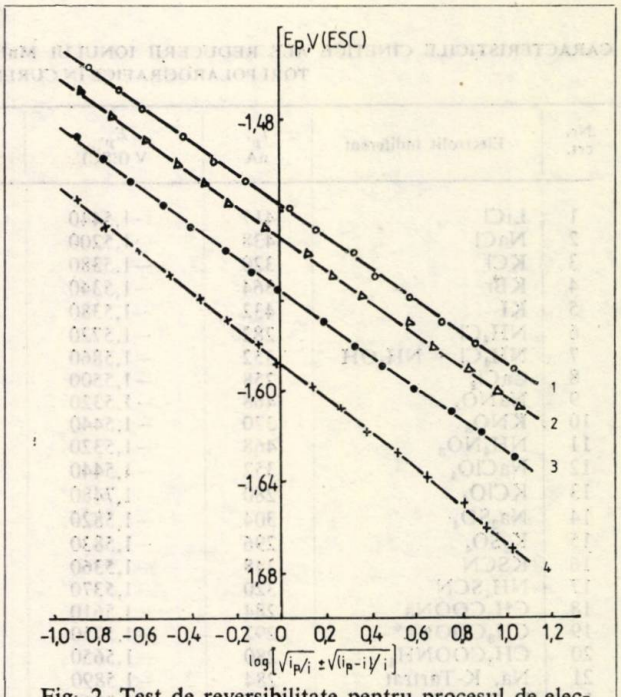


Fig. 2. Test de reversibilitate pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+} în:
1 — NaCl 0,1 mol.dm^{-3}; *2* — KCl 0,1 mol.dm^{-3}; *3* — NH_4Cl 0,1 mol.dm^{-3}; *4* — Na, K — Tartrat 0,1 mol. dm^{-3}.

Concluzii

Din acest studiu rezultă că:

— în toți electroliții indiferenți testați curbele polarografice în curent alternativ sinusoidal corespunzătoare procesului de electrod al ionului Mn^{2+} sînt bine definite și simetrice;

— dacă pentru aprecierea gradului de reversibilitate al procesului de electrod studiat sînt luate în considerație valorile lărgimii picului la semiînălțime, $b_{1/2}$, se constată că acestea sînt diferite de valoarea teoretică, $90/n$ mV, corespunzătoare unui proces reversibil de electrod în curent alternativ sinusoidal, arătînd că procesul de electrod nu decurge reversibil, dar cu ajutorul lor nu se poate preciza cu siguranță dacă este vorba de un proces cvasi-reversibil de electrod, sau de unul total ireversibil;

— reprezentările grafice obținute la analiza logaritmică a polarogramelor în curent alternativ sinusoidal sînt liniare (fig. 2), dar pantele lor sînt diferite de valoarea teoretică 120/n mV, caracteristică proceselor reversibile de electrod în curent alternativ sinusoidal;

— valorile constantelor de viteză dovedesc că reacția de electrod a ionului Mn^{2+} pe mercur este

Tabelul 1

CARACTERISTICILE CINETICE ALE REDUCERII IONULUI Mn^{2+} ÎN DIFERIȚI ELECTROLIȚI INDIFERENȚI, OBȚINUTE DIN MĂSURĂTORI POLAROGRAFICE ÎN CURENT ALTERNATIV SINUSOIDAL (LA 25°C).

Nr. crt.	Electrolit indiferent	i_p, nA	E_p, V (ESC)	$E^r_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, mV	Panta, mV	$D^{1/2}\cdot 10^3$, $cm^2\cdot s^{-1}$	α	$k_s\cdot 10^3$, $cm\cdot s^{-1}$
1	LiCl	417	−1,5440	−1,5365	50	72	3,24	0,36	2,48
2	NaCl	438	−1,5200	−1,5132	52	70	3,32	0,37	2,58
3	KCl	320	−1,5380	−1,5295	60	75	2,64	0,34	2,00
4	KBr	364	−1,5340	−1,5250	50	78	3,08	0,33	2,30
5	KI	432	−1,5380	−1,5290	55	78	3,66	0,33	2,74
6	NH_4Cl	282	−1,5720	−1,5104	60	81	2,46	0,32	1,82
7	$NH_4Cl + NH_4OH$	352	−1,5860	−1,5852	50	77	2,80	0,35	2,12
8	$CaCl_2$	258	−1,5500	−1,5366	70	98	2,78	0,26	2,00
9	$NaNO_3$	468	−1,5320	−1,5212	50	86	4,36	0,30	3,20
10	KNO_3	370	−1,5440	−1,5358	56	74	2,96	0,35	2,24
11	NH_4NO_3	468	−1,5320	−1,5212	56	86	4,36	0,30	3,20
12	$NaClO_4$	352	−1,5440	−1,5366	60	75	2,90	0,34	2,20
13	$KClO_4$	280	−1,7480	−1,7380	65	82	2,30	0,34	1,66
14	Na_2SO_4	304	−1,5820	−1,5746	60	71	2,36	0,36	1,82
15	K_2SO_4	296	−1,5830	−1,5740	60	78	2,52	0,33	1,88
16	KSCN	348	−1,5360	−1,5286	55	72	2,70	0,36	2,08
17	NH_4SCN	320	−1,5370	−1,5296	60	72	2,48	0,36	1,90
18	CH_3COONa	284	−1,5610	−1,5512	60	81	2,48	0,32	1,84
19	CH_3COONa*	292	−1,5750	−1,5658	60	78	2,48	0,33	1,86
20	CH_3COONH_4	280	−1,5650	−1,5555	65	82	2,46	0,32	1,84
21	Na, K-Tartrat	284	−1,5890	−1,5805	60	76	2,34	0,34	1,76
22	K-Oxalat	132	−1,6720	−1,6542	120	126	1,86	0,20	1,34
23	K-Citrat	108	−1,6300	−1,6105	140	126	1,68	0,18	1,20
24	Na_2CO_3	80	−1,6350	−1,6254	60	81	0,70	0,32	0,52
25	K_2CO_3	76	−1,6320	−1,6218	60	82	0,68	0,31	0,50
26	Na_2HPO_4	58	−1,6120	−1,6005	75	88	0,56	0,29	0,40
27	$Na_2B_4O_7$**	252	−1,5750	−1,5628	65	92	2,52	0,28	1,82
28	$(CH_3)NI$***	130	−1,7180	−1,7002	100	128	1,82	0,20	1,30

* 0,2 $mol\cdot dm^{-3}$; ** soluție saturată; *** 0,04 $mol\cdot dm^{-3}$;
$\Delta E = 5$ mV; $C_{Mn^{2+}} = 5\cdot 10^{-4}$ $mol\cdot dm^{-3}$; viteza de baleiaj = 150 $mV\cdot min^{-1}$;

Tabelul 2

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ELECTROLITULUI INDIFERENT, LiCl, ASUPRA REDUCERII POLAROGRAFICE A IONULUI Mn^{2+}. ΔE = = 5 mV; $C_{Mn^{2+}} = 5\cdot 10^{-4}$ $mol\cdot dm^{-3}$ VITEZA DE BALEIAJ = 150 $mV\cdot min^{-1}$ (LA 25°C).

Nr. crt.	C_{LiCl}, $mol\cdot dm^{-3}$	i_p, nA	E_p, V (ESC)	$E_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, mV	Panta, mV	$D^{1/2}\cdot 10^3$, $cm^2\cdot s^{-1}$	α	$k_s\cdot 10^3$, $cm\cdot s^{-1}$
1	0,0075	250	−1,5980	−1,5706	125	114	3,34	0,21	2,38
2	0,0100	300	−1,5960	−1,5802	100	112	3,36	0,23	2,60
3	0,0250	408	−1,5840	−1,5710	70	96	4,08	0,28	2,90
4	0,0500	480	−1,5660	−1,5564	48	80	4,20	0,32	3,12
5	0,0600	512	−1,5560	−1,5480	44	70	4,00	0,36	3,10
6	0,0700	464	−1,5480	−1,5416	42	68	3,32	0,38	2,76
7	0,0800	444	−1,5460	−1,5402	40	66	3,18	0,39	2,52
8	0,0900	435	−1,5500	−1,5426	40	71	3,38	0,36	2,48
9	0,1000	420	−1,5540	−1,5434	45	72	3,26	0,36	2,48
10	0,2000	370	−1,5600	−1,5534	50	72	2,88	0,36	2,18
11	0,3000	348	−1,5700	−1,5626	50	71	2,70	0,36	2,14
12	0,4000	340	−1,5820	−1,5738	56	74	2,72	0,36	2,06
13	0,5000	332	−1,5800	−1,5712	60	73	2,66	0,36	2,00
14	0,6000	308	−1,5850	−1,5772	60	70	2,40	0,36	1,82
15	0,8000	300	−1,5900	−1,5824	60	72	2,40	0,36	1,82
16	1,0000	290	−1,5900	−1,5804	60	80	2,40	0,32	1,78

cvasi-reversibilă atît în curent alternativ sinusoidal cît și în curent continuu.

Dintre electroliții indiferenți testați, un grad de reversibilitate mai convenabil din punct de vedere analitic pentru dozarea manganului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal prezintă halogenurile, azotații, acetații și perclorații alcalini.

Studiul influenței concentrației electrolitului indiferent asupra cineticii procesului de electrod al Mn^{2+} a fost efectuat în LiCl și KCl. Rezultatele măsurătorilor polarografice și valorile parametrilor cinetici sînt prezentate în tabelul 2. Un grad mai

Tabelul 3

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REDUCERII POLAROGRAFICE A IONULUI Mn^{2+} ÎN LiCl 0,1 mol.dm^{-3}.

Nr. crt.	Temperatura °C	I_p, nA	E_p, V (ESC)	$E_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, mV	Panta, mV	$D^{1/2} \cdot 10^3$, cm$^2 \cdot$s^{-1}	α	$k_s \cdot 10^3$, cm$\cdot$s^{-1}	E_a, kcal.mol^{-1}
1	10	330	−1,5590	−1,5500	55	76	2,74	0,32	2,04	1,851
2	15	354	−1,5540	−1,5445	51	76	2,82	0,33	2,16	2,242
3	20	370	−1,5490	−1,5405	52	75	3,00	0,34	2,30	2,614
4	25	417	−1,5440	−1,5365	50	72	3,24	0,36	2,48	2,513
5	30	440	−1,5380	−1,5320	52	68	3,42	0,38	2,66	1,902
6	35	465	−1,5340	−1,5265	52	73	3,64	0,37	2,80	2,128
7	40	490	−1,5280	−1,5200	60	74	3,90	0,37	2,96	3,574
8	45	520	−1,5230	−1,5160	58	74	4,20	0,37	3,24	3,382
9	50	545	−1,5190	−1,5120	58	74	4,40	0,37	3,52	—

$\Delta E = 5$ mV; $\nu = 50$ Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV.min^{-1};

Tabelul 4

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REDUCERII POLAROGRAFICE A IONULUI Mn^{2+} ÎN KCl 0,1 mol.dm^{-3}.

Nr. crt.	Temperatura °C	i_p, nA	E_p, V (ESC)	$E_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, mV	Panta, mV	$D^{1/2} \cdot 10^3$, cm$^2 \cdot$s^{-1}	α	$k_s \cdot 10^3$, cm$\cdot$s^{-1}	E_a, k cal.mol^{-1}
1	10	264	−1,5500	−1,5405	70	78	2,26	0,31	1,68	1,506
2	15	288	−1,5460	−1,5370	58	75	2,36	0,33	1,76	1,490
3	20	302	−1,5420	−1,5335	56	75	2,44	0,34	1,84	2,941
4	25	320	−1,5380	−1,5300	60	75	2,64	0,34	2,00	4,384
5	30	350	−1,5320	−1,5230	60	75	2,84	0,36	2,26	2,841
6	35	382	−1,5260	−1,5170	60	78	3,26	0,34	2,44	3,306
7	40	407	−1,5220	−1,5130	58	80	3,52	0,34	2,66	3,142
8	45	434	−1,5180	−1,5090	60	80	3,82	0,34	2,88	3,527
9	50	482	−1,5140	−1,5050	65	80	4,18	0,35	3,14	—

$\Delta E = 5$ mV; $\nu = 50$ Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV.min^{-1}

Tabelul 5

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REDUCERII POLAROGRAFICE A IONULUI Mn^{2+} ÎN $NaClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}.

Nr. crt.	Temperatura, °C	i_p, nA	E_p, V (ESC)	$E_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, mV	Panta, mV	$D^{1/2} \cdot 10^3$, cm$^2 \cdot$s^{-1}	α	$k_s \cdot 10^4$, cm$\cdot$s^{-1}	E_a, kcal$\cdot$mol^{-1}
1	10	260	−1,5590	−1,5508	60	76	2,16	0,32	1,60	2,716
2	15	286	−1,5540	−1,5450	60	76	2,34	0,33	1,74	3,648
3	20	320	−1,5490	−1,5404	60	75	2,60	0,34	1,94	3,980
4	25	352	−1,5440	−1,5356	60	75	2,90	0,34	2,18	3,543
5	30	400	−1,5400	−1,5310	60	75	3,26	0,35	2,48	3,480
6	35	416	−1,5340	−1,5260	60	75	3,54	0,34	2,72	3,238
7	40	458	−1,5280	−1,5180	62	80	3,96	0,34	2,96	2,585
8	45	476	−1,5230	−1,5140	62	80	4,18	0,34	3,16	2,504
9	50	497	−1,5190	−1,5098	64	82	4,44	0,34	3,36	—

$\Delta E = 5$ mV; $\nu = 50$ Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol$\cdot$dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV$\cdot$min^{-1}

înalt de reversibilitate este atins în domeniul de concentrații 0,05—0,1 mol$\cdot$dm^{-3}, domeniu în care curenții maximi de pic au valorile cele mai înalte, iar curbele polarografice sînt foarte bine definite și simetrice. Valorile constantelor de viteză în domeniul de concentrații cercetat, în cei doi electroliți indiferenți, dovedesc că procesul de electrod al ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur este un proces cvasi-reversibil atît în curent continuu cît și în curent alternativ sinusoidal.

Influența temperaturii asupra procesului de electrod al ionului Mn^{2+} a fost studiată în șase electroliți indiferenți (LiCl, KCl, KNO_3, $NaClO_4$, $KClO_4$ și CH_3COONa) în domeniul de temperatură 10—50°C, rezultatele măsurătorilor polarografice fiind prezentate în tabelele 3—8. Odată cu creșterea tempera-

Tabelul 6

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REDUCERII POLAROGRAFICE A IONULUI Mn^{2+} ÎN $KClO_4$ 0,1 mol·dm^{-3}.

Nr. crt.	Temperatura, °C	i_p, nA	E_p, V (ESC)	$E_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, mV	Panta, mV	$D^{1/2}\cdot10^3$, cm$^2\cdot$s^{-1}	α	$k_s\cdot10^3$, cm·s^{-1}	E_a, kcal·mol^{-1}
1	10	94	−1,6900	−1,6818	65	72	1,88	0,34	1,42	2,303
2	15	98	−1,7110	−1,7018	65	76	2,06	0,33	1,52	2,547
3	20	104	−1,7290	−1,7188	65	82	2,22	0,33	1,64	2,449
4	25	110	−1,7480	−1,7380	65	82	2,32	0,34	1,76	3,121
5	30	120	−1,7600	−1,7505	60	80	2,50	0,35	1,92	3,322
6	35	125	−1,7490	−1,7412	58	74	2,68	0,36	2,10	3,150
7	40	140	−1,7200	−1,7125	55	74	2,94	0,36	2,28	3,958
8	45	148	−1,7000	−1,6910	55	80	3,34	0,34	2,52	3,954
9	50	160	−1,6600	−1,6508	55	82	3,68	0,34	2,78	

ΔE = 5 mV; ν = 50 Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5.10^{-4}$ mol·dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV·min^{-1}

Tabelul 7

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REDUCERII POLAROGRAFICE A IONULUI Mn^{2+} ÎN KNO_3 0,1 mol·dm^{-3}.

Nr. crt.	Temperatura, °C	i_p, nA	E_p, V (ESC)	$E_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, Vm	Panta, mV	$D^{1/2}\cdot10^3$, cm$^2\cdot$s^{-1}	α	$k_s\cdot10^3$, cm·s^{-1}	E_a, kcal·mol^{-1}
1	10	340	−1,5640	−1,5558	50	72	2,66	0,34	1,98	1,595
2	15	350	−1,5580	−1,5495	50	74	2,78	0,34	2,08	1,574
3	20	360	−1,5500	−1,5416	55	74	2,92	0,34	2,18	1,250
4	25	370	−1,5440	−1,5358	56	74	2,96	0,35	2,26	1,553
5	30	380	−1,5400	−1,5320	58	74	2,98	0,35	2,36	1,538
6	35	390	−1,5340	−1,5252	60	74	3,32	0,34	2,46	1,526
7	40	400	−1,5280	−1,5198	60	76	3,36	0,35	2,56	1,515
8	45	412	−1,5230	−1,5142	60	79	3,52	0,35	2,66	1,800
9	50	423	−1,5160	−1,5072	60	80	3,66	0,35	2,78	—

ΔE = 5 mV; υ = 50 Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5.10^{-4}$ mol· dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV·min^{-1}

Tabelul 8

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA REDUCERII POLAROGRAFICE A IONULUI Mn^{2+} ÎN CH_3COONa 0,1 mol·dm^{-3}.

Nr. crt.	Temperatura, °C	i_p, nA	E_p, V (ESC)	$E_{1/2}$, V (ESC)	$b_{1/2}$, mV	Panta, mV	$D^{1/2}\cdot10^3$, cm$^2\cdot$s^{-1}	α	$k_s\cdot10^3$, cm·s^{-1}	E_a, kcal·mol^{-1}
1	10	200	−1,5780	−1,5688	65	76	1,66	0,32	1,24	4,842
2	15	214	−1,5700	−1,5610	65	76	1,82	0,33	1,44	4,360
3	20	262	−1,5650	−1,5562	60	76	2,18	0,33	1,64	3,992
4	25	284	−1,5580	−1,5482	60	81	2,48	0,32	1,84	3,348
5	30	308	−1,5500	−1,5400	65	82	2,74	0,32	2,02	3,165
6	35	328	−1,5440	−1,5340	66	83	2,96	0,32	2,20	4,201
7	40	382	−1,5400	−1,5300	70	83	3,52	0,32	2,52	4,005
8	45	412	−1,5360	−1,5258	70	85	3,84	0,32	2,86	3,024
9	50	437	−1,5310	−1,5212	70	84	4,02	0,33	3,08	—

ΔE = 5 mV; ν = 50 Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5\cdot10^{-4}$ mol·dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV·min^{-1}

turii, curenții maximi de pic cresc apreciabil, coeficientul de temperatură fiind cuprins între 0,6 și 2,9%, iar potențialele de pic se deplasează către valori mai negative. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție apare și în constanta de viteză, k_s. Dependența constantei de viteză de temperatură este dată de ecuația lui Arrhenius,

$$k_s = Ae^{-E_a/RT}, \quad (8)$$

unde: E_a este energia de activare, R constanta gazelor, T temperatura absolută, iar A o constantă caracteristică fiecărei reacții. Logaritmînd ecuația (8) și scriind relația obținută pentru două temperaturi diferite, prin scăderea membru cu membru a noilor relații obținute, rezultă:

$$E_a = R\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_{s2}}{k_{s1}} \quad (9)$$

Cu ajutorul acestei relații au fost calculate energiile de activare a reacției de reducere a ionului Mn^{2+} pe mercur în cei șase electroliți indiferenți în care s-a studiat influența temperaturii, valorile acestor energii fiind prezentate în tabelele 3—8.

În vederea stabilirii influenței *p*H-ului asupra reducerii ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur, au fost înregistrate polarogramele în curent alternativ sinusoidal la diferite valori ale *p*H-ului, utilizîndu-se în acest sens tamponul acetat și tamponul amoniacal. Din analiza datelor experimentale obținute rezultă că la un $pH < 4$ unda de reducere a ionului Mn^{2+} este mascată complet de cea a protonului, iar la un $pH > 11$ ionul Mn^{2+} devine ireductibil în domeniul de potențial obișnuit. În domeniul de $pH = 4 \div 5$, deși mărimea curentului maxim de pic și valorile parametrilor cinetici indică un grad de reversibilitate ce permite dozarea ionului Mn^{2+} prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, picul corespunzător reducerii ionului manganos este asimetric datorită interferenței hidrogenului.

În domeniul de $pH = 5 \div 10$ gradul de reversibilitate a procesului de electrod este satisfăcător pentru aplicații analitice, în sensul că undele polarografice în curent alternativ sînt bine definite, simetrice, iar curenții maximi de pic sînt suficient de intensi. Creșterea *p*H-ului în domeniul $4 \div 10$ produce o deplasare a potențialului de pic către valori mai negative, fiind cuprins între $-1{,}500$ și $1{,}600$ V față de electrodul de calomel saturat.

În concluzie, rezultatele prezentului studiu dovedesc că procesul de electrod al ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur decurge cvasi-reversibil atît în curent alternativ sinusoidal, cît și în curent continuu, dar că prin alegerea convenabilă a principalilor parametrii care influențează procesul de electrod, se poate asigura un grad mai înalt de reversibilitate, astfel încît polarografia în curent alternativ sinusoidal și voltametria de stripping anodic în curent alternativ să poată fi utilizate cu succes la dozarea urmelor de mangan.

Bibliografie

1. KOLTHOFF, I. M., LINGANE, J. J., „Polarography", Interscience New York, vol. II, 1952, p. 523.
2. VERDIER, E. T., Coll. Czech. Chem. Commun., 1, 1939, p. 216.
3. HAMAMOTO, E., Coll. Czech. Chem. Commun., 6, 1934, p. 325.
4. BREZINA, J., Rec. Trav. Chim., 44, 1925, p. 520.
5. VERDIER, E. T., Coll. Czech. Chem. Commun., 11, 1939, p. 238.
6. MEITES, L., J. Electroanal. Chem., 5, 1963, p. 90.
7. HEYROWSKY, J., Oster. Chem. Ztg., 48, 1947, p. 24.
8. BOURELIER, M., Compt. Rend., 228, 1949, p. 395.
9. VERDIER, E. T., Coll. Czech. Chem. Commun., 11, 1939, p. 233.
10. KOLTHOFF, I. M., WATTERS, J. J., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 1943, p. 8.
11. GAUR, J. N., GOSWAMI, N. K., Electrochimica Acta, 12, 1967, p. 1483.
12. GAUR, J. N., GOSWAMI, N. K., Electrochimica Acta, 12, 1967, p. 1489.
13. KOLTHOFF, I. M., COETZE, J. F., J. Amer. Chem. Soc., 79, 1957, p. 1852.
14. BROWN, G. H., HSIUNG, H. S., J. Electrochem. Soc., 107, 1960, p. 57.
15. GAUR, J. N., JAIN, D. S., Acta Chim. Sci. Hung., 42, 1964, p. 7.
16. SMITH, D. E., în „Electroanalytical Chemestry, A. J. Bard ed., I. M. Dekker, vol. I, 1966, p. 30.
17. MATSUDA, H., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 61, 1957, p. 489.
18. MATSUDA, H., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 62, 1958, p. 977.
19. MATSUDA, H., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 63, 1958, p. 1164.
20. MATSUDA, H., AYABE, Y., Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 59, 1955, p. 494.
21. TAMAMUSHI, R., TANAKA, N., Z. Phys. Chem. Fankf t, 2 1959, p. 89.

Intrat în redacție: 6.X.1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry.W. TUNGSTEN. Supplement Volume B 5. TUNGSTATES of Group III A and III B Metals. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică.** W. Wolfram. Volum suplimentar B 5. Wolframații metalelor din grupele III A și III B. Springer Verlag, Berlin, 1984, 306 pag.

În afară de volumul recenzat aici, Tratatul Gmelin de chimie anorganică mai cuprinde alte șase volume consacrate wolframului: primul, volumul de bază, a apărut în 1933 și a fost urmat de suplimentele A 1 (1979) și B 1 – B 4 (apărute între 1978 și 1980). Seria A de suplimente tratează elementul wolfram și tehnologia de obținere a wolframului metalic; seria B este consacrată compușilor wolframului.

Volumul B 5 este o continuare a tratării wolframaților anhidri, începută în volumul B 1 și continuată în volumul B 4. În volum, sînt descrisi wolframații metalelor din grupa a III-a principală (aluminiu, galiu, indiu, taliu) și din grupa a III-a secundară (scandiu, yttriu și lantanide). Este interesant de remarcat că wolframații de aluminiu și taliu s-au bucurat de puțină atenție, în timp ce analogii cu pămînturi rare (lantanide) au fost intens studiați. Marea majoritate a compușilor descriși sînt compuși ai wolframului hexavalent, dar în volum sînt prezentați și compușii – poate mai interesanți prin structură și proprietăți – de tipul bronzurilor de wolfram, în care wolframul se află în stări de oxidare mixte. Bronzurile de wolfram au compoziția M_xWO_3, coeficientul x avînd valori subunitare variabile, și sînt de regulă frumos colorate.

Volumul recenzat prezintă toți compușii care conțin wolfram, oxigen și un metal din grupa a III-a, descriși în literatură pînă la sfîrșitul anului 1981, în unele cazuri chiar și mai recent. Este surprinzătoare marea varietate de compoziție a compușilor din clasa amintită. De exemplu, pentru yttriu se cunosc wolframați de compoziția Y_6WO_{12}, $Y_{10}W_2O_{21}$, $Y_{14}W_4O_{33}$, Y_2WO_6, $Y_2W_2O_9$ și $Y_2(WO_4)_3$. Este evident că numai ultimul compus este un wolframat în adevăratul înțeles al termenului, ceilalți compuși fiind mai corect caracterizați drept oxizi micști. Exemple similare se pot cita pentru toate metalele grupei a III-a.

Volumul abundă în diagrame de faze, pentru un număr mare de sisteme studiate, precum și în date roentgenostructurale. Alte proprietăți fizice, printre care cele electrice se bucură de o atenție deosebită, sînt prezentate în tabele și diagrame. Volumul conține informații detaliate despre wolframați, culese dintr-un număr mare de publicații, adesea greu accesibile și pune la dispoziția cercetătorului interesat, o sursă de informare deosebit de prețioasă, unică în literatură. Este redactat în întregime în limba engleză, ceea ce îl face accesibil unui cerc larg de specialiști. Autorii sînt cercetători ai Institutului Gmelin de Chimie Anorganică din Frankfurt.

I. HAIDUC

METODIU RĂILEANU

Efecte de solvent. V. Variația valorilor R_f în sisteme de solvenți binare

C.Z.: 66.062

S-au separat cromatografic în strat subțire pe silicagel unii compuși fenotiazinici și fenotiazonici și s-a studiat mecanismul de influență a fazelor mobile binare asupra valorilor R_f pe baza noțiunilor de solvent activant și dezactivant propuse anterior. S-a stabilit că valorile R_f ale substanțelor separate se diferențiază satisfăcător într-un interval de concentrații mai mici ale solventului activant. Creșterea concentrației solventului activant în faza mobilă peste o anumită limită determină creșterea și nivelarea valorilor R_f. S-a explicat, de asemenea, mecanismul de schimbare sau de inversare a ordinii de separare a substanțelor polare pe diferite faze mobile binare.

Some phenothiazinic and phenothiazonic compounds were chromatographically separated in thin layer on silica gel and the influence mechanism of the binar mobile phases was studied, using the notions of the activating and desactivating solvent previously proposed. It was established that the R_f values of the separated substances can be well differentiated in an interval of smaller concentrations of the activating solvent. The increasing of the activating solvent concentration in the mobile phase over a certain limit determines the increasing and leveling of the R_f values. The change or inversion mechanism of the separation order of the polar substances on the different binar mobile phases was explained.

Были разделены тонкослойной хроматографией на силикагеле некоторые фенотиазиновые и фенотиазоновые соединения и изучался механизм влияния бинарных подвижных фаз на величину R_f. Показано, что предложенные автором в одной из предыдущих работ понятия активирующего и дезактивирующего растворителя играют исключительную роль в объяснении способа передвижения значений R_f на различных подвижных фазах. Было установлено, что значения R_f разделенных веществ в достаточной степени отличаются друг от друга в интервале меньших концентраций активирующего растворителя. Увеличение концентрации активирующего растворителя в подвижной фазе выше определенного предела ведет к повышению и приравниванию значений R_f. Объясняется также механизм изменения или инверсии порядка разделения полярных веществ на разных бинарных подвижных фазах.

Într-o lucrare anterioară [1] a fost elaborată o metodă practică de alegere a fazelor mobile binare în vederea separării cromatografice a substanțelor și s-a introdus noțiunea de solvent activant și solvent dezactivant, pentru a aprecia mai ușor activitatea cromatografică a fazelor mobile utilizate.

Printr-un solvent activant, raportat la o anumită fază staționară, se înțelege un solvent care în stare pură determină creșterea și nivelarea valorilor R_f ale substanțelor polare separate; solventul dezactivant în aceleași condiții determină o micșorare și o nivelare a valorilor R_f ale substanțelor polare. Conform definiției date, un solvent poate fi dezactivant numai dacă este nepolar sau slab polar.

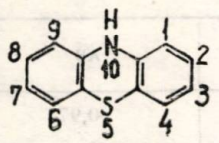
Conf. dr. chim. METODIU RĂILEANU, Universitatea din Craiova, Facultatea de Științe ale Naturii.

Amestecînd un solvent activant cu unul dezactivant în diferite proporții, se obțin faze mobile binare cu activitate cromatografică intermediară, care pentru anumite concentrații ale solventului activant diferențiază satisfăcător valorile R_f ale substanțelor de separat.

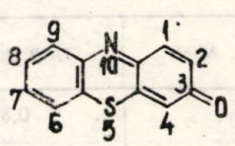
Rezultate și discuții

În această lucrare s-au separat unii compuși fenotiazinici și fenotiazonici pe silicagel în strat subțire, folosind faze mobile binare formate dintr-un solvent activant și altul dezactivant. Au fost separate din amestec următoarele substanțe cu caracter heterociclic: fenotiazina (I), fenotiazin-5-oxidul (VI), 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidul (V), 1,3,7,9-tetranitrofeno-

tiazin-5-oxidul (II), fenotiazona-3 (IV) și 4-nitrofenotiazona-3 (III):



I



IV

Compușii fenotiazinici și fenotiazonici aleși pentru separare prezintă un număr diferit de grupări polare $\left(\diagup S \rightarrow O, -NO_2, \diagup C=O\right)$, pentru a se putea realiza o diferențiere a valorilor R_f prin polaritatea lor. S-a ținut seamă și de faptul că în cromatografie polaritatea moleculelor care se separă nu se exprimă prin momentul de dipol global permanent, ci prin dipolii grupărilor polare, care se manifestă independent în interacțiunea lor cu faza mobilă și faza staționară [2—8].

Pentru obținerea de faze mobile binare au fost folosiți ca solvenți dezactivanți tetraclorura de carbon și toluenul, iar ca solvenți activanți alcoolul *n*-butilic, acetatul de metil și dioxanul. S-a plecat de la ideea că cei doi solvenți dezactivanți, tetraclorura de carbon (care este nepolară și nepolarizabilă) și toluenul (cu moment de dipol $\mu = 0{,}34$ D și polarizabil), trebuie să aibă proprietăți cromatografice opuse, fapt care s-a confirmat experimental.

Solvenții activanți au fost aleși astfel, încît aceștia să poată interacționa cu substanțele de separat predominant prin forțe dipol—dipol (dioxan și acetat de metil) sau prin formare de legături de hidrogen (alcool *n*-butilic).

S-a considerat că substanțele de separat, cu excepția fenotiazinei (I), care este slab polară, se adsorb pe suprafața silicagelului, în special, prin formare de legături de hidrogen și mai puțin prin interacțiuni dipol—dipol.

În studiul efectuat au fost folosite cinci faze mobile binare (tabelul 1), iar fiecare fază mobilă a fost studiată la trei concentrații diferite ale solventului activant (col. 2, 3 și 4), pentru a se urmări variația valorilor R_f odată cu creșterea concentrației acestui solvent. Concentrația fazelor mobile s-a exprimat prin raportul molar solvent dezactivant/solvent activant, fixîndu-se valorile 16/1, 8/1 și 4/1, pentru ca activitățile cromatografice ale solvenților care compun fazele mobile să fie comparabile. Exprimarea compoziției fazelor mobile prin rapoarte molare și nu de volum este mult mai concludentă, atunci cînd se compară influența solvenților activanți sau dezactivanți asupra valorilor R_f.

Substanțele de separat au fost cromatografiate mai întîi în solvenții activanți și dezactivanți puri, iar pe baza comparării valorilor R_f rezultate (tabelul 1, col. 1 și 5) s-a apreciat raportul de amestecare a celor două categorii de solvenți, pentru a se obține faze mobile care diferențiază satisfăcător valorile R_f.

În tabelul 1 se observă că, cu excepția fenotiazinei (I), în toluen și în tetraclorură de carbon, valorile R_f sînt nule sau foarte mici și nivelate. Într-adevăr, tetraclorura de carbon, fiind nepolară și nepolarizabilă, respinge moleculele polare ale substanțelor de separat din faza mobilă. Aceste substanțe se adsorb puternic pe silicagel prin forțe dipol—dipol și, în special, prin legături de hidrogen. Fenotiazina (I) slab polară se adsoarbe puțin pe silicagel, dar se solvă ușor în toluen, care este, de asemenea, slab polar, determinînd astfel o creștere a valorii R_f.

Dimpotrivă, în solvenți activanți care pot dona legături de hidrogen (alcoolul *n*-butilic) sau sînt polari (acetatul de metil și dioxanul) valorile R_f sînt mari și nivelate, deoarece astfel de solvenți interacționează puternic cu substanțele polare, reținîndu-le un timp mai îndelungat pe faza mobilă, care le transportă pe suprafața fazei staționare.

În esență, se constată că nivelarea valorilor R_f are loc atunci cînd faza mobilă adsoarbe foarte slab sau foarte puternic substanțele de separat în raport cu faza staționară. Un fenomen de nivelare asemănător se întîlnește, de exemplu, și în cazul studierii acidității sau bazicității substanțelor. Într-adevăr, se știe că o bază slabă diferențiază constantele de aciditate K_a ale unei serii de acizi, în timp ce o bază tare determină o creștere și o nivelare a acestor constante [9, 10].

În tabelul 1 sînt prezentate valorile R_f ale compușilor studiați pentru cinci faze mobile binare la trei concentrații diferite ale solventului activant (col. 2, 3 și 4). Din aceste coloane, se observă că, în toate cazurile, valorile R_f cresc odată cu concentrația solventului activat în faza mobilă. În cazul rapoartelor molare solvent dezactivant/solvent activant cuprinse în intervalul 8/1—4/1, valorile R_f sînt satisfăcător diferențiate aproape în toate fazele mobile. O creștere în continuare a concentrației solventului activant duce la o nivelare a valorilor R_f, adică la o separare slabă a substanțelor studiate.

Dacă se urmărește activitatea fazei mobile toluen/alcool *n*-butilic pentru rapoartele molare cuprinse în intervalul 8/1—4/1, se constată că în cazul unor derivați fenotiazinici polari (II, V și VI) valorile R_f cresc în ordinea: VI < V < II, după cum era de așteptat, deoarece în aceeași ordine crește și numărul de grupări polare din molecula acestor substanțe, care formează legături de hidrogen cu solventul activant $\left(\diagup S \rightarrow O \ldots HO-R, O \leftarrow \overset{|}{N}=O \ldots HO-R, \diagup C=O \ldots HO-R\right)$.

Dimpotrivă, în sistemul de solvenți tetraclorură de carbon/alcool *n*-butilic, în intervalul de rapoarte molare 8/1—4/1, valorile R_f ale acelorași compuși polari cresc în ordine inversă: VI > V > II.

Acest fenomen de inversare a ordinii de separare a celor trei compuși prin trecere de la o fază mobilă la alta este ușor de înțeles, dacă se are în vedere faptul că toluenul, care este slab polar, adsoarbe într-o mică măsură substanțele polare alături de alcoolul *n*-butilic, care acționează predominant prin legături de hidrogen, în timp ce tetraclorura de carbon,

Tabelul 1

VARIAȚIA VALORILOR R_f ALE UNOR COMPUȘI FENOTIAZINICI ȘI FENOTIAZONICI ÎN UNII SOLVENȚI ȘI AMESTECURI BINARE DE SOLVENȚI*

Substanța[a)]	T	T/AB (16/1, M/M)	T/AB (8/1, M/M)	T/AB (4/1, M/M)	AB
I	0,70	0,79	0,80	0,88	0,97
II	0,14	0,30	0,51	0,78	0,97
III	0,02	0,28	0,49	0,73	0,84
IV	0,02	0,27	0,49	0,73	0,84
V	0	0,05	0,25	0,54	0,84
VI	0	0,04	0,20	0,46	0,84
b)	TCC	TCC/AB (16/1, M/M)	TCC/AB (8/1, M/M)	TCC/AB (4/1, M/M)	AB
I	0,27	0,59	0,61	0,93	0,97
II	0	0,06	0,13	0,25	0,97
III	0	0,30	0,52	0,79	0,84
IV	0	0,33	0,58	0,87	0,84
V	0	0,06	0,18	0,46	0,84
VI	0	0,06	0,23	0,53	0,84
c)	T	T/AM (16/1, M/M)	T/AM (8/1, M/M)	T/AM (4/1, M/M)	AM
I	0,70	0,79	0,80	0,84	0,99
II	0,14	0,33	0,38	0,45	0,92
III	0,02	0,22	0,36	0,54	0,97
IV	0,02	0,18	0,30	0,49	0,97
V	0	0	0	0,02	0,94
VI	0	0	0	0,02	0,82
d)	T	T/D (16/1, M/M)	T/D (8/1, M/M)	T/D (4/1, M/M)	D
I	0,70	0,73	0,76	0,82	0,93
II	0,14	0,32	0,34	0,43	0,67
III	0,02	0,32	0,47	0,65	0,89
IV	0,02	0,28	0,44	0,62	0,89
V	0	0	0	0,02	0,57
VI	0	0	0	0,02	0,57
e)	TCC	TCC/D (16/1, M/M)	TCC/D (8/1, M/M)	TCC/D (4/1, M/M)	D
I	0,27	0,50	0,69	0,76	0,93
II	0	0	0,01	0,03	0,67
III	0	0,13	0,30	0,47	0,89
IV	0	0,24	0,47	0,59	0,89
V	0	0	0	0	0,57
VI	0	0	0	0	0,57

* T = toluen; D = dioxan; AB = alcool *n*-butilic; AM = acetat de metil; TCC = tetraclorura de carbon

care este nepolară și nepolarizabilă, respinge substanțele polare din interiorul fazei mobile. Această forță de respingere crește evident odată cu numărul de grupări polare din molecula substanțelor care se separă, anihilînd în bună parte adsorbția acestora pe solventul activant prin legături de hidrogen și scăzînd astfel valorile R_f.

În cazul compușilor fenotiazonici III și IV se observă, de asemenea, o inversare a ordinii de separare, cînd se schimbă în faza mobilă toluenul cu tetraclorura de carbon. Acest fenomen se observă foarte bine dacă se compară valorile R_f pentru concentrațiile corespunzătoare în solvent activant la fazele mobile b), c), d) și e) și se explică în același mod ca în exemplul compușilor fenotiazinici polari (II, V și VI) prezentat.

Rezultă astfel că solvenții dezactivanți apar inerți cromatografic numai în stare pură; în amestec cu solvenți activanți, ei pot determina ordinea de separare a compușilor polari pe faza staționară.

Partea experimentală

Compușii fenotiazinici și fenotiazonici utilizați în lucrare au fost sintetizați și purificați după date din literatură [11—14].

Au fost folosite plăci cu silicagel HR preparate de Institutul de Chimie din Cluj-Napoca, fără o activare suplimentară.

S-au folosit solvenți de puritate avansată.

S-a efectuat o developare ascendentă timp de 0,5 h, la temperatura camerei.

Identificarea substanțelor separate s-a făcut după culoarea proprie sau prin colorare cu anumiți reactivi. Astfel, fenotiazona-3 (IV) este colorată în roșu închis, 4-nitrofenotiazona-3 (III) în portocaliu, iar 1,3,7,9-tetranitrofenotiazin-5-oxidul (II) în galben. Fenotiazina (I) se colorează în verde-maroniu prin tratare cu vapori de brom, iar 3,7-dinitrofenotiazin-5-oxidul (V) în roșu, prin tratare cu vapori de amoniac; fenotiazin-5-oxidul (VI) devine maroniu prin tratare cu HNO_3 30%.

Concluzii

S-a studiat influența solventului activant și dezactivant din faze mobile binare asupra variației valorilor R_f.

S-a arătat că, la creșterea concentrației solventului activant în faza mobilă, au loc o creștere și o nivelare a valorilor R_f.

În sistemul de substanțe studiat o diferențiere satisfăcătoare a valorilor R_f este realizată pentru rapoarte molare solvent dezactivant/solvent activant cuprins în intervalul 8/1—4/1. Pentru alte amestecuri de substanțe polare sau slab polare acest interval poate fi ușor lărgit sau micșorat. Metoda de obținere a unor faze mobile binare dintr-un solvent dezactivant și altul activant în raportul molar cuprins în intervalul aproximativ de 8/1—4/1 este practică și ușor de aplicat.

Ordinea de separare a substanțelor polare stabilită pe faze mobile ce conțin solvenți dezactivanți slab polari se schimbă pe faze mobile cu solvenți dezactivanți nepolari și nepolarizabili.

Bibliografie

1. RĂILEANU, M., Rev. Chim. (București), 35, nr. 12, 1984, p. 1119
2. SNYDER, L. R., J. Chromatog., 16, 1964, p. 55.
3. SNYDER, L. R., J. Chromatog., 20, 1965, p. 463.
4. SNYDER, L. R., J. Chromatog., 23, 1966, p. 388.
5. GAREL, J. P., Bull. Soc. Chim. France., 1964, p. 653.
6. SNYDER, L. R., J. Chromatog., 6, 1961, p. 22.
7. CHESSIK, J. J., Canad. J. Chem., 33, 1955, p. 251.
8. SNYDER, L. R., J. Chromatog., 15, 1964, p. 344.
9. NENIȚESCU, C. D., „Chimie generală", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972, p. 480.
10. RĂILEANU, M., „Influența mediului asupra reactivității chimice", Scrisul Românesc, Craiova, 1981, p. 386.
11. RĂILEANU, M., Rev. Chim. (București), 33, 1982, p. 1 102.
12. RĂILEANU, M., Rev. Chim. (București), 34, 1983, p. 111.
13. BODEA, C. și RĂILEANU, M., Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R. Fil. Cluj, 11, 1960, p. 325.
14. BODEA, C., TERDIC, M. și BROSER, E., Liebigs Ann. Chem. 715, 1968, p. 122.

Intrat în redacție: 8.VI.1983.

LUMINIŢA VLĂDESCU
VALERICĂ DUMITRESCU
NINA DUMITRESCU
RUDOLF LERCH
ARIADNA HARLES
STELA TONEANU

Solubilizarea impurităţilor cationice din geluri de silice obţinute industrial

C.Z.: 661.183.7.05:541.8

S-au stabilit condiţiile optime de lucru pentru aducerea cantitativă în soluţie a Na, K, Ca, Mg şi Fe din geluri de silice de fabricaţie industrială, în scopul stabilirii purităţii acestora. A fost adaptat procedeul clasic de volatilizare a silicei sub acţiunea $HF \div H_2SO_4$ la condiţiile concrete ale analizei gelurilor de silice sintetice. A fost elaborată o metodă simplă şi rapidă de solubilizare a cationilor sub acţiunea acidului clorhidric concentrat. Rezultatele au fost verificate şi prin aplicarea unui procedeu de lucru cu HCl în sistem închis.

The optimum working conditions for quantitatively determining of Na, K, Ca, Mg and Fe in solutions from commercial silica gels is performed with a view to establish their purity. The traditional process of silica volatilization under the action of $HF \div H_2SO_4$ was adapted to the concrete conditions of analysis of synthetic silica gels. A simple and rapid method of solubilizing cations under the action of concentrated hydrochloric acid was studied. The results were checked by the application of a working procedure with HCl in close circuit.

В настоящей работе были установлены оптимальные рабочие условия для количественного перевода в раствор Na, K, Ca, Mg и Fe из кремнеземных гелей промышленного производства с целью определения чистоты последних. Классический способ испарения кремнезема под действием $HF \div H_2SO_4$ был адаптирован к конкретным условиям анализа синтетических гелей. Разработан простой и быстрый метод растворения катионов под действием концентрированной соляной кислоты. Результаты проверялись с помощью метода, основанного на использовании HCl в закрытой системе.

Stabilirea calităţii gelurilor de silice de fabricaţie industrială impune determinarea cu precizie a conţinutului de Na, K, Ca, Mg şi Fe, care se pot afla ca impurităţi în aceşti produşi.

Problema principală care se ridică în acest caz este aducerea cantitativă în soluţie a ionilor care trebuie dozaţi.

Literatura de specialitate indică pentru solubilizarea cationilor din silice volatilizarea acesteia cu HF, în prezenţă de acid sulfuric [1].

Dată fiind structura hidroxizilor de siliciu de precipitare, este de aşteptat ca toţi cationii reţinuţi ca impurităţi în cursul procesului tehnologic să poată fi trecuţi în soluţie, în urma unui echilibru de schimb ionic, sub acţiunea ionilor de hidrogen.

În această lucrare s-au studiat, pentru solubilizarea cationilor ce impurifică gelurile de silice obţinute industrial, în condiţii tehnologice diferite, metoda de volatilizare a silicei cu $HF + H_2SO_4$ şi acţiunea acidului clorhidric de diferite concentraţii, la temperatura camerei, la cald, în sistem deschis, precum şi în sistem închis, folosind recipiente de construcţie specială [2]. Pe baza datelor experimentale obţinute s-a stabilit metodologia după care se poate lucra pentru a trece în soluţie ionii Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{3+} din geluri de silice, în scopul determinării lor cantitative.

Dr. chim. LUMINIŢA VLĂDESCU, dr. chim. VALERICĂ DUMITRESCU, chim. NINA DUMITRESCU şi dr. chim. RUDOLF LERCH, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ARIADNA HARLES, Institutul de Cercetări Pedologice şi Agrochimice.
Chim. STELA TONEANU, Institutul de Reactoare Nucleare şi Electronice — Colibaşi.

Partea experimentală

Materiale şi aparatură

— soluţii de HF conc. (uz electronic), H_2SO_4 conc. (Merck), HCl 37%, 18,5%, 9,25%, 4,5% (Merck);
— soluţii-etalon cu titru cunoscut ale ionilor Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+};
— seringă de teflon;
— creuzete de platină;
— dispozitiv pentru dezagregare cu HCl în sistem închis [2];
— spectrometru de emisie în flacără Flapho 4;
— spectrometru de absorbţie atomică Pye-Unicam SP-119;
— baloane cotate de 50 şi de 100 cm^3;
— hîrtie de filtru pentru filtrare lentă (Filtrak 390)

Metoda de volatilizare a silicei sub acţiunea amestecului $HF + H_2SO_4$

Pentru a realiza trecerea în soluţie a cationilor din geluri de silice industriale, sub acţiunea $HF + H_2SO_4$, s-a procedat în modul următor: în creuzete de platină s-au cîntărit cu precizie de $\pm 0{,}0002$ g, la balanţa analitică, probe din două tipuri de produs de analizat. În fiecare creuzet s-au adăugat cîteva picături de H_2SO_4 conc. şi apoi HF, cu ajutorul unei seringi de teflon. S-au încălzit creuzetele pe baia de nisip şi s-a mai adăugat HF pînă a încetat degajarea de gaze. S-au lăsat creuzetele pe baia de nisip pînă s-a evaporat HF (aproape de sec), s-a adăugat apă distilată şi s-a evaporat din nou pînă aproape de sec. În final, s-a adăugat 1 cm^3 HCl conc., pentru dizolvarea reziduului format, şi s-au adus soluţiile cantitativ în baloane cotate de 50 cm^3, care au fost completate pînă la semn cu apă distilată.

Modul de lucru pentru solubilizarea cationilor sub acţiunea HCl, *în sistem deschis*

Pentru stabilirea condiţiilor de aducere a ionilor în soluţie, sub acţiunea acidului clorhidric, s-a procedat astfel: s-au cîntărit, cu precizie de $\pm 0{,}0002$ g, probe din două tipuri de silice, în capsule de porţelan. S-au adăugat în fiecare capsulă 25 cm^3 HCl de concentraţie stabilită. Probele au fost lăsate în contact cu HCl un timp variabil, la cald (pe baie de nisip) sau la temperatura camerei. S-a filtrat silicea prin hîrtie de filtru, pentru filtrare lentă, filtratul prinzîndu-se în balon cotat de 100 cm^3. S-au spălat cantitativ capsula şi precipitatul pe hîrtia de filtru, cu apă distilată fierbinte, filtratul fiind colectat în acelaşi balon cotat.

Modul de lucru pentru solubilizarea cationilor sub acţiunea HCl, *în sistem închis*

Alt procedeu de solubilizare a cationilor sub acţiunea HCl, în sistem închis [2], a constat în folosirea unor recipiente de teflon, în care s-au cîntărit, cu o precizie de $\pm 0{,}0002$ g, probele supuse analizei şi s-au adăugat 9 cm^3 HCl conc. Recipientele au fost închise ermetic în dispozitive metalice şi s-au ţinut 30 min în etuvă, la o temperatură de 140—150°C. După răcire, soluţia din fiecare recipient a fost trecută cantitativ într-un balon cotat de 50 cm^3, prin filtrare pe hîrtie de filtru cu pori foarte fini.

Determinarea cantitativă a ionilor a fost făcută prin spectrometrie de emisie în flacără, în cazul sodiului, potasiului şi calciului şi prin spectrometrie de absorbţie în flacără pentru magneziu şi fier [3].

Rezultate şi discuţii

Trecerea ionilor în soluţie sub acţiunea $HF + H_2SO_4$

Dată fiind proprietatea acidului fluorhidric de a forma cu siliciul, în prezenţa unor cantităţi mici de acid sulfuric concentrat, substanţele volatile SiF_4 şi H_2SiF_6, s-a procedat în modul descris la partea experimentală, pentru a se obţine soluţii care să conţină numai ionii aflaţi ca impurităţi în silicea obţinută industrial. Pentru stabilirea condiţiilor optime de aplicare a acestei metode, pe probe de silice sintetică, s-au urmărit două aspecte: precizarea cantităţii de H_2SO_4 ce trebuie adăugată şi modul de lucru pentru a împiedica pierderi de probă în timpul dezagregării.

S-a constatat experimental că o cantitate insuficientă de H_2SO_4 nu creează condiţii pentru volatilizarea cantitativă a acidului hexafluosilicic, iar o cantitate prea mare determină formarea de sulfaţi greu solubili, complicînd în continuare mersul analizei.

De asemenea, unul dintre produşii analizaţi, fiind un praf extrem de fin, este antrenat parţial afară din creuzet de către gazele care se degajă la adăugarea reactivilor.

Condiţiile optime de lucru stabilite pentru aplicarea acestei metode, au constat în adăugarea, peste proba cîntărită în creuzet de platină, a 2 picături de H_2SO_4 conc. şi apoi, succesiv, a 2—5 ml HF, evaporarea pînă aproape de sec şi reluarea cu HCl conc. Probele de silice, care se prezintă ca praf foarte fin, s-au supus analizei, după ce au fost aduse sub formă de pastă, cu o cantitate minimă de apă distilată. În acest fel, au fost prelucrate cîte 3 probe din două tipuri de silice industrială. Soluţiile obţinute au fost trecute cantitativ în baloane cotate de 50 cm^3 şi au servit pentru determinarea ionilor. Rezultatele analizelor efectuate sînt prezentate în tabelul 1 şi au servit drept criteriu pentru alegerea condiţiilor de lucru în cazul folosirii acidului clorhidric.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII ELEMENTELOR Na, K, Ca, Mg ŞI Fe DIN SOLUŢII OBŢINUTE PRIN ACŢIUNEA $HF + H_2SO_4$ ASUPRA UNOR PROBE DE GELURI DE SILICE INDUSTRIALE

Gel de silice		Conţinut, %				
tip	g	Na	K	Ca	Mg	Fe
A	1,2216	0,066	0,017	0,0008	0,0026	0,013
	0,7271	0,075	0,009	0,0013	0,0013	0,016
B	0,4012	3,418	0,115	0,447	0,022	0,042
	0,7006	3,325	0,108	0,373	0,018	0,043

Trecerea ionilor în soluţie sub acţiunea acidului clorhidric, în sistem deschis

Dată fiind structura gelului de silice, este de aşteptat ca ionii care trebuie analizaţi să fie reţinuţi din reactivi la suprafaţa reţelei de silice prin legături ionice, deci pot fi aduşi în soluţie prin schimb ionic, sub acţiunea unui acid.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru, s-a studiat influenţa concentraţiei de HCl, a timpului de contact al acestuia cu produsul supus analizei şi a temperaturii, asupra trecerii cantitative în soluţie a cationilor conţinuţi ca impurităţi în silicea industrială.

S-a lucrat atît la temperatura camerei, cît şi prin încălzire pe baie de nisip, cu concentraţii de HCl de 37, 18,5, 9,25 şi 4,6%.

Rezultatele prezentate în tabelul 2 arată, în cazul tuturor cationilor determinaţi, trecerea lor cantitativă în soluţie sub acţiunea HCl 37%, atunci cînd se încălzeşte proba pe baie de nisip, şi scăderea eficienţei reactivului odată cu scăderea concentraţiei lui.

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII ELEMENTELOR Na, K, Ca, Mg ŞI Fe DIN SOLUŢII OBŢINUTE SUB ACŢIUNEA HCl DE DIFERITE CONCENTRAŢII, ÎN SISTEM DESCHIS, ASUPRA UNOR PROBE DE SILICE INDUSTRIALĂ

HCl conc., %	Condiţii de lucru	Conţinut, %									
		Na		K		Ca		Mg		Fe	
		A	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
37	Încălzire pe baie de nisip	0,061 0,069	3,342 3,338	0,007 0,006	0,121 0,118	0,0009 0,0009	0,730 0,732	0,003 0,002	0,017 0,017	0,009 0,010	0,039 0,036
	Temperatura camerei, 10 min	0,031 0,034	2,229 2,294	0,002 0,002	0,021 0,029	— —	0,046 0,045	0,001 0,002	0,012 0,012	0,006	0,026
	Temperatura camerei, 30 min	0,036 0,037	2,594 2,604	0,002 0,002	0,029 0,031	— —	0,048 0,047	0,003 0,002	0,013 0,013	0,007	0,030
4,6	Încălzire pe baie de nisip Temperatura camerei, 10 min	0,030 0,027 0,026	1,982 1,463 2,314	0,0001 0,001 0,001	0,091 0,039 0,041	0,0002 — —	0,427 0,025 0,024	0,001 0,002 0,002	0,010 0,008 0,008	0,0007	0,010
	Temperatura camerei, 30 min	0,035 0,030	2,109 2,064	0,001 0,001	0,041 0,042	— —	0,025 0,025	0,002 0,002	0,008 0,007		
9,25 18,50	Încălzire pe baie de nisip	0,036 0,037	2,438 2,668	0,0001 0,0003	0,106 0,107	0,0005 0,0007	0,001 0,601	0,010 0,001	0,008 0,010	0,026 0,025	
	$HF + H_2SO_4$	0,066	3,418	0,009	0,115	0,0013	0,447	0,002	0,018	0,010	0,042

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII ELEMENTELOR Na, K, Ca, Mg ŞI Fe DIN SOLUŢII OBŢINUTE PRIN ACŢIUNEA HCl, ÎN SISTEM ÎNCHIS, ASUPRA UNOR PROBE DE GELURI DE SILICE INDUSTRIALE

Gel de silice		Conţinut, %				
tip	g	Na	K	Ca	Mg	Fe
A	0,7973	0,068	0,08	0,001	0,002	0,013
	0,7410	0,076	0,07	0,0009	0,003	0,011
B	0,3147	3,452	0,117	0,698	0,020	0,040
	0,4020	3,385	0,119	0,721	0,018	0,037

Determinarea cantitativă a ionilor din soluţiile obţinute prin acţiunea acidului clorhidric, la temperatura camerei, asupra probelor supuse analizei a arătat că solubilizarea nu se mai face cantitativ, dar aceasta creşte atunci cînd creşte concentraţia de HCl şi timpul de contact al reactanţilor este mai îndelungat.

Trecerea ionilor în soluţie sub acţiunea acidului clorhidric, în sistem închis

Pentru verificarea eficienţei solubilizării cationilor prin acţiunea acidului clorhidric asupra gelurilor de silice obţinute industrial, s-a folosit procedeul de lucru în sistem închis [2]. S-a procedat în modul descris la partea experimentală, cu probe paralele din două tipuri de silice sintetică.

Datele prezentate în tabelul 3 arată că acest procedeu este eficient şi conduce la rezultate reproductibile şi în deplină concordanţă cu cele obţinute prin aplicarea metodei clasice de volatilizare a silicei sub acţiunea $HF + H_2SO_4$.

Concluzii

Cationii Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Fe^{3+} care se găsesc ca impurităţi în gelurile de silice de sinteză, pot fi trecuţi în soluţie, prin trei procedee: acţiunea $HF + H_2SO_4$, acţiunea HCl în sistem deschis şi HCl 37%, în sistem închis.

Deoarece aceste procedee s-au dovedit a fi cantitative şi au condus la rezultate reproductibile, oricare dintre ele poate fi utilizat cu succes în cadrul analizei impurităţilor cationice din gelurile de silice obţinute industrial. Metoda de volatilizare a silicei este indicată să se folosească în cazurile în care sînt necesare un număr mic de determinări şi o precizie mare, iar procedeul care foloseşte HCl în sistem deschis, fiind mai rapid, este de preferat pentru analizele de serie. Metoda de trecere a cationilor în soluţie sub acţiunea acidului clorhidric în sistem închis permite lucrul cu cantităţi mici de probă şi volume reduse de soluţie, este rapidă, cantitativă şi conduce la rezultate reproductibile.

Bibliografie

1. KOLTHOFF, I. M. şi ELVING, P. J., „Treatise on Analytical Chemistry Part II, Vol. 4, N.Y. Intenscience, 1966.
2. CIOMÎRTAN, D. şi MARINESCU, D., Date nepublicate.
3. BAIULESCU, G., NĂSCUŢIU, T., „Metode fizice de analiză a urmelor", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974, p. 31.

Intrat în redacţie: 6.IX.1983

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Probleme actuale ale industriei petrochimice din țările capitaliste

În țările vest-europene capacitatea de producție a instalațiilor de piroliză a fost continuu redusă în ultimii trei ani, de la 17 025 mii t etilenă, la începutul anului 1981, la 14 935 mii t la sfîrșitul anului 1982 și, respectiv, la 13 980 mii t, la sfîrșitul anului 1983.

În paralel, s-au redus și celelalte capacități de producție a industriei petrochimice. Astfel, o singură companie engleză, ICI a dezafectat în doi ani și jumătate, pînă la finele anului 1983, capacități de instalații petrochimice și de polimeri totalizînd 1,25 mil. t/an, ceea ce reprezintă circa 25% din capacitatea totală de producție a acestei companii în sectorul petrochimie.

Renunțînd complet la investiții noi în acest domeniu, compania ICI și-a orientat producția spre produse de sinteză fină și specialități, ca: filme poliesterice și polipropilenice orientate, noi rășini acrilice și poliamidice și noi polimeri aromatici.

Acțiunea de raționalizare a producției în industria petrochimică și a materialelor plastice s-a desfășurat simultan în toate țările vest-europene în ultimii trei ani.

Astfel, în Franța, începînd din anul 1980, capacitatea de producție a instalațiilor de piroliză aparținînd companiei de stat Atochem a fost redusă pînă la sfîrșitul anului 1983 cu 30%, prin închiderea a 3 instalații de piroliză (la Le Havre, Feyzin și Lavera).

În mod corespunzător s-au raționalizat și capacitățile de producție a instalațiilor de monomeri și polimeri. Astfel, compania menționată a închis în anul trecut o instalație de 200 000 t/an clorură de vinil monomer, amplasată lîngă Grenoble.

Pentru următorii zece ani, experții francezi apreciază că în industria petrochimică se vor produce mari schimbări, din punct de vedere cantitativ și calitativ, cu mult mai semnificative decît cele ce au avut loc în ultimii zece ani. Principalul obiectiv al industriei petrochimice actuale este cel al reducerii cantității de energie înglobată în fiecare produs rezultat. În paralel, se urmărește obținerea unor produse cu proprietăți și performanțe specifice mai bune (de exemplu, substanțe pure în locul amestecului sub formă de fracțiuni) care au o valoare mai mare, valorificînd superior țițeiul prelucrat. Acțiunea de raționalizare se va desfășura în continuare, menținînd în funcțiune numai instalațiile și utilajele competitive.

Investițiile noi se vor face numai cu condiția amortizării lor în termenele reduse stabilite. În principal, obiectivul noilor investiții este cel de reducere a consumurilor energetice, a manoperei și a cheltuielilor de întreținere. Întreaga politică de investiții și producție trebuie adaptată la nevoile pieței.

Necesitatea schimbării profilului de producție al industriei petrochimice vest-europene este determinată și de producția de produse petrochimice ce a început să apară în țările Orientului Mijlociu ca un concurent potențial viguros pentru țările vest-europene. Deși după unii experți disponibilul pentru export al produselor petrochimice ce se vor realiza în Arabia Saudită pentru țările vest-europene este echivalent cu numai 5% din producția acestora din urmă; Arabia Saudită va deveni o concurentă serioasă a țărilor vest-europene pe terțe piețe, din punct de vedere cantitativ și mai ales al prețului de vînzare, știut fiind faptul că costul țițeiului și al gazelor în această țară este extrem de redus.

Alți specialiști, mai puțin optimiști, întrevăd în viitorul apropiat un adevărat război al prețurilor, care se va solda cu o oarecare reducere a prețului de vînzare al țițeiului brut și cu o supraviețuire fermă a industriei petrochimice și în țările care nu dispun de resurse proprii de hidrocarburi, cu singura condiție de a nu mai deține capacități de producție excedentare.

În Arabia Saudită, investițiile din industria petrochimică se desfășoară într-un ritm susținut, pe baza unui grafic de punere în funcțiune a noilor instalații, ce este realizat uneori chiar în avans. Principalele noi centre industriale ale Arabiei Saudite pentru industria petrochimică sînt porturile Jubail, în zona Golfului și Yambu, la Marea Roșie. Investițiile acordate industriei petrochimice depășesc zece mrd. dolari. În cadrul acestui amplu program, figurează trei instalații de piroliză, din care două la Jubail, una de 656 000 t/an etilenă și una de 500 000 t/an etilenă, și una de 450 000 t/an la Jambu. Odată cu punerea în funcțiune a acestor instalații cu o capacitate totală de producție ce depășește 1,6 mil. t/an etilenă, vor fi puse în funcțiune și următoarele instalații de valorificare a etilenei:

— instalații de polietilenă, cu o capacitate totală de producție de 680 000 t/an;
— instalații de etilenglicol, cu o capacitate totală de producție de 456 000 t/an;
— instalații de dicloretan, cu o capacitate totală de producție de 456 000 t/an;
— instalații de stiren, cu o capacitate totală de 295 000 t/an;
— instalații de etanol, cu o capacitate totală de 281 000 t/an;
— o instalație de electroliză a saramurii, cu o capacitate de producție de 377 000 t/an sodă caustică.

În ceea ce privește metanolul, acesta se va realiza în două instalații cu o capacitate totală de producție de 500 000 t/an. Instalațiile de metanol și de uree au fost puse în funcțiune încă din anul trecut, odată cu punerea în funcțiune a unei instalații de amoniac de 300 000 t/an.

În tabelul 1 se prezintă o listă a instalațiilor în curs de construcție sau în fază de proiect și termenele de punere în funcțiune a acestora.

Tabelul 1

Denumirea investiției și capacitatea de producție	Data punerii în funcțiune
Etilenă (Yambu), 450 000 t/an	sem. II 1985
Etilenglicol (Yambu), 200 000 t/an	sem. II 1985
Polietilenă liniară de mică densitate (Yambu), 200 000 t/an	sem. II 1985
Polietilenă liniară de mare densitate (Yambu), 900 000 t/an	sem. II 1985
Polietilenă liniară de mică densitate (Jubail), 260 000 t/an	sem. II 1985
Etilenă (Jubail), 656 000 t/an	sem. II 1985
Dicloretan (Jubail), 456 000 t/an	sem. II 1985
Stiren (Jubail), 295 000 t/an	sem. II 1985
Etanol (Jubail), 281 000 t/an	sem. II 1985
Sodă caustică (Jubail), 377 000 t/an	sem. II 1985
Etilenă (Jubail), 500 000 t/an	1985
Polietilenă liniară de mică densitate (Jubail)	sem. II 1985
Etilenglicol (Jubail), 300 000 t/an	sem. II 1985
Oxigen (Jubail), 438 000 t/an	1985
Azot (Jubail), 146 000 t/an	1984/1985
Benzen (Jubail), 245 000 t/an	1985
Clorură de vinil monomer, 300 000 t/an	1986
Policlorură de vinil, 200 000 t/an	1986
Metil-terț-butileter, 500 000 t/an	1986
1-Butenă, 80 000 t/an	1986
Butadienă, 124 000 t/an	1986

În fază de studiu se găsesc următoarele instalații: polistiren (70 000 t/an), acid acetic (80 000 t/an) acetat de vinil (112 000 t/an) polivinilacetat (40 000 t/an), îngrășăminte complexe

(200 000 t/an), amoniac (300 000 t/an), acid tereftalic (150 000 t/an), precum şi o instalaţie pentru fabricarea cauciucului poliizoprenic şi a proteinelor monocelulare, pentru care capacităţile de producţie nu au fost date publicităţii.

Din datele prezentate, rezultă că încă din anul 1983 în comerţul mondial de metanol şi uree a apărut încă un exportator important, iar în anul 1985, şi în special începînd din anul 1986, Arabia Saudită va deveni un exportator important de produse petrochimice ca etilenglicol, stiren, tricloretan, etanol, precum şi de polimeri, produse, care în mod inerent vor fi oferite şi în ţările vest-europene şi nord-americane ce dispun de capacităţi de producţie excedentare pentru aceste produse.

Dezvoltări similare ale industriei petrochimice orientate pe exportul majorităţii produselor rezultate au loc şi în alte ţări din Orientul Mijlociu şi din Nordul Africii deţinătoare de rezerve mari de ţiţei şi gaze naturale, chiar dacă în prezent nu toate dezvoltările anunţate sînt într-o fază atît de avansată de realizare, dar ele vor fi oricum puse în funcţiune pînă la sfîr itul acestui deceniu. Dintr-o estimare recentă reiese că peste 20% din producţia industriei petrochimice a acestor ţări se va exporta în ţările vest-europene. În tabelul 2 se indică volumul total al exportului de produse petrochimice realizate în anul 1980 şi prevederile de export pentru anul 1990 din ţările Orientului Mijlociu şi din Nordul Africii, în mii t/an.

Tabelul 2

Produsul	1980	1990	Ţara exportatoare
Etilena	—	360	Arabia Saudită, Libia, Quatar
Propilena	—	85	Libia
Dicloretanul	—	60	Arabia Saudită
Monoetilenglicolul	—	440	Arabia Saudită
Stirenul	—	190	Arabia Saudită
Etanolul	—	240	Arabia Saudită
Metil-*terţ*-butileterul	—	425	Arabia Saudită
Metanolul	340	1760	Arabia Saudită Kuwait, Algeria, Quatar, Libia, Emiratele Arabe Unite
Amoniacul	310	780	Iran, Irak, Algeria
Ureea	620	1570	
Polietilena liniară de mică densitate	—	410	Arabia Saudită

În a doua jumătate a actualului deceniu se pare că exportul unora din produsele enumerate vor depăşi nivelul exportului preconizat pentru anul 1990, întrucît consumul intern al acestor intermediari va fi foarte redus, el urmînd să crească spre sfîrşitul deceniului, ca urmare a punerii în funcţiune în ţările producătoare a unor noi capacităţi de producţie pe care să le utilizeze pe plan local în cantităţi mai mari.

Astfel, în anii 1985/86, capacitatea nominală de producţie a ţărilor Orientului Mijlociu şi din Nordul Africii pentru polietilena liniară de mică densitate va atinge 590 000 t/an şi pentru metanol 2 030 000 t, în timp ce consumurile interne vor fi extrem de reduse.

Desigur, ţările vest-europene nu constituie singura piaţă de desfacere a acestor produse, dar experţii apreciază că acestea vor deveni principalele ţări importatoare de polietilenă liniară, etilenglicol, metanol şi amoniac în cea de-a doua jumătate a actualului deceniu şi de metil-*terţ*-butileter spre sfîrşitul acestuia.

Cantităţile de produse petrochimice din Orientul Mijlociu şi Nordul Africii ce vor fi exportate în ţările vest-europene depind de o serie de factori ca volumul exportului oferit la o serie de alţi producători importanţi care au dezvoltat, de asemenea, mari capacităţi de producţie în ultimii ani pe baza unor resurse importante de materii prime ieftine, ca Uniunea Sovietică, Mexicul şi Canada, de barierele vamale sau de alte restricţii pe care ţările importatoare le vor impune pentru a-şi salva propria industrie petrochimică, precum şi de preţurile la care se vor oferi produsele (inclusiv costul transportului şi al distribuţiei).

Specialiştii apreciază, de exemplu, că polietilena liniară de mică densitate din Orientul Mijlociu va pătrunde mai uşor pe piaţa vest-europeană decît alte produse petrochimice, deşi mulţi producători europeni de polietilenă de mare densitate şi-au adaptat instalaţiile pentru obţinerea noului sortiment de polietilenă, întrucît consumatorii vest-europeni de polietilenă preferă noul sortiment ca înlocuitor al celor existente. În S.U.A. însă situaţia este alta, întrucît capacităţile actuale de producţie pentru polietilena liniară depăşesc consumul propriu, aşa încît această ţară nu va constitui un debuşeu pentru exporturile din ţările Orientului Mijlociu. Este posibil ca nici pentru metanol S.U.A. să nu constituie un debuşeu, întrucît Canada, dispune de mari capacităţi de producţie pornind de la materii prime ieftine, dezvoltate în paralel cu alţi mari producători ca Uniunea Sovietică şi Mexicul. În această conjunctură, este posibilă o presiune a excedentului de producţie atît asupra preţului produselor petrochimice cît şi al ţiţeiului şi al gazelor naturale, situaţie în care balanţele de comerţ exterior preconizate suferă modificări în sensul creşterii importului de materii prime în locul celui de produse intermediare de către ţările capitaliste industrializate, în vederea creşterii gradului de utilizare a capacităţilor de producţie existente în aceste ţări.

În această ipoteză, competitivitatea industriei petrochimice din ţările Orientului Mijlociu şi din Nordul Africii bazată pe costul local foarte redus al hidrocarburilor din propriile zăcăminte se va reduce sensibil.

În ipoteza unei incomplete desfaceri a producţiei noilor instalaţii petrochimice din Orientul Mijlociu şi din Nordul Africii, aceste ţări vor fi constrînse să reducă în mod corespunzător şi indicele de utilizare al capacităţilor de producţie, situaţie care deteriorează şi mai mult competitivitatea instalaţiilor.

Dintr-un calcul, aproximativ al beneficiilor ce pot rezulta din exportul polietilenei şi al monoetilenglicolului din ţările exportatoare amintite, rezultă că, la nivelul anului 1985, ţinînd seama de costurile locale, venitul net pe tona de produs finit scade, de la 125 $ la un indice de utilizare al capacităţilor de producţie de 90%, la 49 $ la un indice de utilizare al capacităţilor de producţie de numai 70%, în timp ce industria vest-europeană care plăteşte ţiţeiul mult mai scump şi care şi-a propus pentru 1985 un indice de utilizare de 80%, venitul net pe tonă este de 21 $. Din exemplul dat se desprinde evident dimensiunea reală, a influenţei indicelui de utilizare al capacităţilor de producţie asupra eficienţei economiei, în sensul că riscul imposibilităţii de a asigura prin desfacere certă un indice de utilizare de 90% în instalaţiile din Orientul Mijlociu şi din Nordul Africii ci numai a unui indice de utilizare de 70% scade diferenţa de beneficii faţă de ţările vest-europene, în dolari/t, de la 121 la 28. Această extraordinară variaţie de beneficii obligă pe noii producători de produse petrochimice să facă eforturi deosebite (chiar şi de preţ), pentru asigurarea desfacerii produselor.

Din cele expuse rezultă că în următorii doi, trei ani atît pentru vechii producători vest-europeni, cît şi pentru noii producători din ţările amintite vor exista destul de multe momente critice. Specialiştii însă apreciază că într-o perspectivă pe un termen mai lung conjunctura va fi mult mai încurajantă, cu atît mai mult cu cît perioada critică ce se întrevede în viitorul imediat apropiat va duce în ţările vest-europene la o intensificare a activităţii de raţionalizare a industriei petrochimice, lichidîndu-se astfel, cu acest prilej, excedentele de capacităţi care există în unele subramuri ale industriei petrochimice şi în prezent.

Desigur, raţionalizarea acestei industrii nu este o problemă simplă, şi datorită amplelor implicaţii de ordin social pe care le creează, dar se întrevede că această acţiune, iniţiată încă de la începutul acestui deceniu, va continua în paralel cu reducerea preţurilor la produsele petrochimice importate din ţările exportatoare, unde beneficiile antecalculate la iniţierea investiţiilor probabil că nu se vor confirma.

Pentru derivaţii metanolului (amoniacul, ureea şi metanolul) conjunctura apare mai favorabilă, deşi şi în acest deceniu s-au creat în ultimii ani excedente uriaşe de capacităţi de producţie pentru care nu se întrevăd consumatori certi, datorită crizei economice mondiale.

În Canada, capacitatea totală de producţie a metanolului a crescut în anii 1981—1982 de peste patru ori, pe baza gazelor naturale ieftine de care dispune această ţară. Cu toate eforturile făcute pentru desfacerea producţiei, pentru a utiliza din plin noile capacităţi de producţie instalate, gradul de utilizare al acestora nu a depăşit în anul trecut 86%, iar beneficiile obţinute au fost minime. Principalii importatori ai metanolului au fost S.U.A., Malaezia, Japonia, Coreea de Sud, Filipinele, Australia şi Noua Zeelandă. Pentru asigurarea unei desfaceri şi, respectiv, a unei producţii stabile, producătorii de metanol din Canada promovează utilizarea acestora ca adaos la benzine sau ca materie primă pentru fabricarea benzinei sintetice prin procedeul Mobil, valorificînd astfel în mod superior gazele naturale pe care le deţin.

Compania canadiană Alberta Gas Chemical, mare producătoare de metanol, preconizează construirea unei instalaţii de benzină sintetică din metanol. Din studiile preliminare efectuate rezultă că, în condiţiile preţurilor reduse ale gazelor naturale din această ţară, benzina rezultată ar costa cu circa 35% mai mult decît cea rezultată din rafinării, preţul benzinei sintetice putînd deveni competitiv numai în condiţia scutirii de către stat a tuturor impozitelor (la gaze, la benzină etc.), respectiv, într-o situaţie cel puţin privilegiată. În ipoteza că s-ar crea însă un asemenea precedent ar deveni competitive şi o altă serie de produse petrochimice pentru care unele instalaţii ar fi fost închise încă din anul trecut.

De altfel, perspectivele industriei petrochimice canadiene nu sînt foarte clare, cu toate investiţiile făcute în ultimii ani în această ramură industrială. Oricum, în anul trecut cele două mari companii petrochimice au înregistrat pierderi. În această conjunctură o serie de proiecte privind extinderea capacităţilor existente de producţie au fost amînate sine die. În afara acestei prime măsuri de raţionalizare, din lipsă de competitivitate, compania Dow Chemical Canada a închis în anul trecut o instalaţie de etilenglicol cu o capacitate de producţie de 45 000 t/an, iar compania Carbide a închis o instalaţie similară de 95 000 t/an. Compania Esso a închis o instalaţie de piroliză a benzinei cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an etilenă, menţinînd în funcţiune numai o instalaţie de piroliză de 220 000 t/an, ce funcţionează pe bază de gaze lichefiate. În paralel cu aceste dezafectări, alte companii îşi continuă investiţiile începute. Ca urmare, în cursul acestui an vor fi puse în funcţiune o instalaţie de etilenă de 680 000t/an, una de etilenglicol de 230 000 t/an, una de polietilenă liniară de mică densitate de 270 000 t/an, una de benzen de 250 000 t/an şi una de stiren de 300 000t/an, majoritatea producţiei ce se va realiza cu ajutorul acestor instalaţii fiind disponibilă pentru export. Viaţa va demonstra în următorii doi—trei ani eficienţa economică a acestei strategii. Oricum, la iniţierea acestui program de dezvoltare s-a ţinut seama în mare măsură de recesiunea din industria petrochimică japoneză, care a început încă din a doua jumătate a deceniului trecut şi care s-a adîncit în ultimii trei ani datorită faptului că Japonia nedeţinînd zăcăminte proprii de ţiţei, este constrînsă să importe întreaga cantitate pe care o prelucrează.

Economiştii japonezi au ajuns la concluzia că în comparaţie cu preţurile produselor petrochimice pe piaţa mondială, pe care de altfel le obţin şi ei la exportul produselor, o parte din instalaţiile petrochimice pe care le deţin funcţionează cu pierderi, ţinînd seama de preţul ţiţeiului importat.

Ca urmare, producţia petrochimică japoneză exprimată prin producţia de etilenă, care este cel mai reprezentativ indicator, a fost redusă între anii 1979 şi 1982 cu un indice mediu anual de 10%. Pierderile înregistrate anual de primele 7 mari companii japoneze au crescut de la 130 mil. dolari în 1981, la 204 mil. dolari, în 1982.

Ca urmare a acestei situaţii începînd din anul 1982 Japonia a devenit (pentru prima dată din anul 1965) un importator net important de produse chimice şi petrochimice, importul din anul 1982 pentru aceste produse atingînd 6,8 mrd. dolari faţă de export care nu a depăşit 6,4 mrd. dolari. Această recesiune s-a agravat în primul trimestru al anului 1983, manifestînd tendinţe de uşoare ameliorări în cel de-al doilea semestru, aşa cum rezultă din tabelul 3 în care se indică indicele de utilizare al capacităţilor de producţie existente la datele respective pe produse.

Tabelul 3

Produsul	1982	1983	
		martie	august
Etilena	58,8	47,1	61,0
Polietilena de mică densitate	63,3	48,3	55,5
Polietilena de joasă densitate	65,5	54,3	71,6
Propilena	75,5	85,1	81,2
Polistirenul	76,2	67,7	81,7
Stirenul	60,4	43,0	69,1
Etilenoxidul	63,4	57,6	61,7
Acrilonitrilul	61,8	31,6	52,5
Cauciucul butadienstirenic	61,1	53,8	70,5

Ca urmare a tendinţei de reducere manifestată în ultimele luni ale anului trecut, producţia de etilenă a Japoniei a atins în 1983 circa 3,59 mil. t, ceea ce reprezintă o scădere de numai 1,3%, faţă de anul 1982. Această situaţie nu este însă generală, la toate produsele petrochimice. Procesul de redresare s-a datorat, pe de-o parte faptului că preţul ţiţeiului achiziţionat de către companiile japoneze a fost în 1983 cu 16% mai mic decît în anul 1982, iar pe de altă parte faptului că, prin creşterea consumului intern de produse petrochimice în S.U.A. disponibilităţile de export pentru Asia de Sud Est s-au redus, permiţînd industriei petrochimice japoneze să îşi mărească volumul exporturilor pe aceste pieţe.

Experţii japonezi apreciază însă că această redresare are un caracter temporar şi că sînt necesare măsuri mult mai ample pentru creşterea competitivităţii produselor petrochimice japoneze. Dintr-un studiu întocmit de către un comitet pentru industria chimică organizat sub tutela Ministerului Comerţului Internaţional şi al Industriei efectuat în al doilea semestru al anului trecut, rezultă necesitatea reducerii capacităţilor de producţie din 1983 cu procentele indicate în prima coloană a tabelului 4, pentru a atinge capacităţile de producţie indicate în a doua coloană, la aceste capacităţi apreciindu-se că se va atinge un indice de 90% în anul 1985.

Tabelul 4

Produsul	Reducerea capacităţilor de prod. existente în 1983, %	Capacităţile de producţie în 1985, mii t/an
Etilenă	36	4 054
Polietilenă de mică densitate	36	1 064
Polietilenă de mare densitate	27	739
Stiren	24	1 331
Acrilonitril	32	551
Etilenglicol etilenoxid	27	542
Policlorură de vinil	24	1 917

Ca urmare a acestor reduceri, se vor reduce şi următoarele capacităţi de producţie în aceeaşi perioadă:
— ţevi din policlorură de vinil, cu 18,5%;
— amoniacul, cu 20% (pînă la 30 iunie 1986);
— ureea, cu 30% (pînă la 30 iunie 1986);
— acidul fosforic, cu 17% (pînă la 30 iunie 1986);
— îngrăşămintele chimice, cu 13% (pînă la 30 iunie 1987).

În condițiile restrîngerii activității din industria petrochimică și a îngrășămintelor, marile companii petrochimice au inițiat o amplă activitate de cooperare care, în final, nu ar fi exclus să ducă la o comasare a acestora, în vederea reducerii numărului lor. Printre numeroasele acțiuni de cooperare menite să reducă cheltuielile, figurează și organizarea unor întreprinderi unice de comerț exterior, specializate pe grupe de produse, care să asigure exportul acestora pentru toți producătorii japonezi evitînd astfel și o eventuală concurență între ei pe piața externă. Astfel, pentru exportul de poliolefine realizat de 17 companii producătoare s-au înființat încă din al doilea semestru al anului trecut patru întreprinderi exportatoare. Tot în cadrul activității de cooperare, se va dezvolta și activitatea de cercetare și dezvoltare pentru realizarea de noi specialități cu o valoare adăugată mai mare. În acest context, vor spori activitățile de cercetare în domeniul biotehnologiei aplicate în industria farmaceutică, alimentară și agrochimică și în domeniul microelectronicii, (noi semiconductori), a computerelor și a comunicațiilor (semiconductori, fibre optice, roboți etc.) precum și în domeniul noilor materiale (ceramice, sticle metalice, membrane etc.), care va contribui la o eventuală recuperare a actualei recesiuni prin care trece în prezent industria petrochimică și chimică japoneză.

Aceasta este o sumară trecere în revistă a problemelor actuale ale industriei petrochimice din țările capitaliste, fără a prezenta și situația din S.U.A., Ar mai trebui însă adăugat faptul că datorită excedentului existent de capacități din aceste țări producătorii de produse petrochimice au devenit în momentul de față extrem de precauți în problema noilor investiții și mai ales în cea a unor noi platforme de mare capacitate.

Principala preocupare a producătorilor din industria petrochimică din S.U.A. în momentul de față este reducerea costurilor, pe toate căile posibile, în situația limită recurgîndu-se la închiderea investițiilor. Oricum, industria petrochimică din S.U.A. continuă să fie supusă acțiunii de restructurare (în noiembrie 1983, o singură companie Union-Carbide a închis 3 instalații de piroliză cu o capacitate totală de producție de 450 000 t/an etilenă), multe instalații de detergenți, alcooli, *n*-parafine, policlorură de vinil etc.) fiind oferite spre vînzare, întrucît nu aduc beneficii (sau crecază pierderi) actualilor proprietari.

Optica investițiilor în industria chimică și petrochimică s-a modificat substanțial în ultimii ani, eventualele noi capacități ce se construiesc sau se vor construi în producția de mare tonaj fiind dimensionate numai pentru acoperirea necesarului intern.

O concluzie ce se poate trage din toate aceste aspecte, este că industria petrochimică va suferi restructurări și modernizări care printr-o valorificare superioară a țițeiului prelucrat și printr-o reducere, în continuare, a consumurilor energetice, ca efect al intensificării activității de cercetare va cunoaște, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, o importantă redresare, omenirea neputînd să renunțe la multiplele produse realizate de această ramură industrială ca materialele plastice, elastomeri, fibre sintetice etc.

ECN dec. 1983

M.L.

tehnico-științifice

Modernizarea instalațiilor de amoniac

Efectul crizei economice mondiale și a inflației pe de-o parte și prețul de livrare relativ redus al amoniacului pe de altă parte a dus în ultimii ani la o restrîngere a investițiilor, în general, și în producția de amoniac, datorită faptului că acestea necesită sume mari care riscă să nu fie amortizate.

Totodată, datorită creșterii considerabile a prețurilor resurselor energetice, o serie de instalații existente au început să devină nerentabile, așa încît pe plan mondial s-a inițiat o amplă acțiune de modernizare a acestora axată, în principal, pe reducerea consumurilor energetice, întrucît acestea au cea mai mare pondere în prețul de cost al amoniacului. În tabelul 1 se ilustrează influența costului resurselor energetice și a consumurilor acestora asupra costului tonei de amoniac exprimat în dolari.

Pentru instalațiile de amoniac construite în anii '60 și la începutul anilor '70, cînd prețul gazelor naturale era foarte redus și cînd accentul pe reducerea consumurilor energetice nu se punea pe plan mondial cu acuitatea actuală, conjunctura actuală este extrem de nefavorabilă, modernizarea sau dezafectarea acestora fiind singurele căi de eliminare a pierderilor.

Numărul mare de îmbunătățiri ce se pot aduce instalațiilor de amoniac existente în diversele faze de fabricație a determinat revista britanică Nitrogen să publice în numărul din ianuarie februarie 1984 un supliment special axat pe această temă, din care se desprind aspectele ce urmează:

În majoritatea instalațiilor de amoniac existente în prezent în funcțiune pe plan mondial, acesta se produce din gazele de sinteză rezultate prin reformarea cu vapori de apă a gazelor naturale. Gazele naturale sînt desulfurate (dacă este cazul) înainte de a fi amestecate cu vaporii de apă și introduse într-un reformer primar, de unde rezultă hidrogen și oxid de carbon. În continuare, aceste gaze sînt introduse în reformerul secundar în amestec cu aerul, pentru a se obține odată cu hidrogenul și cantitatea de azot stoichiometric necesară pentru sinteza amoniacului. Gazele rezultate din reformerul secundar sînt răcite cu recuperarea căldurii și apoi supuse conversiei oxidului de carbon la bioxid de carbon cu ajutorul vaporilor de apă, în prezența de catalizatori. În instalația de conversie odată cu formarea bioxidului de carbon se formează și hidrogen, produse care măresc conținutul existent al hidrogenului în gaze. Instalația de conversie este echipată cu două reactoare care funcționează la temperaturi diferite, și anume, primul la temperatura ridicată, iar cel de-al doilea la temperaturi scăzute.

După răcirea gazelor rezultate din procesul de conversie cu recuperarea căldurii, bioxidul de carbon din gaze este separat iar gazele astfel purificate sînt reîncălzite și introduse într-o instalație de metanizare, în care ultimele urme de oxid de carbon existente în gaze sînt transformate cu ajutorul hidrogenului, de asemenea existent în gaze, în metan. Gazele rezultate sînt comprimate cu ajutorul unui compresor, amestecate cu gazele reciclate de la reactorul de sinteză a amoniacului și apoi comprimate, în continuare, pentru atingerea presiunii necesare sintezei amoniacului înainte de a

Tabelul 1

Consumul specific de energie, Gcal/t amoniac	7,0	8,4	9,2
Costul gazelor naturale, $/mil. kcal	Costul tonei de amoniac		
21,6	151	182	199
10,4	74	88	97
6,4	46	56	61
3,2	23	27	30

fi introduse în reactorul de sinteză a amoniacului. Amoniacul rezultat în amestecul de gaze este condensat prin răcire. Pentru menţinerea constantă a conţinutului în gaze inerte a gazelor reciclate, înainte de comprimarea acestora ele sînt parţial purjate şi folosite drept gaze combustibile.

În continuare se prezintă, pentru fiecare fază de fabricaţie din cele expuse, modernizările ce se pot aduce în instalaţiile de amoniac existente, în vederea reducerii consumurilor energetice şi a costurilor pe faze de fabricaţie.

În aceea ce priveşte reformarea primară a gazelor, trebuie menţionat faptul că acest proces este din punct de vedere termodinamic ineficient, întrucît necesită temperaturi mari (circa 1000°C, consumînd mari cantităţi de combustibil, deşi căldura se recuperează sub formă de aburi (principala sursă de abur din instalaţiile de amoniac).

Îmbunătăţiri în acest proces pot fi obţinute prin preîncălzirea cu aerul de combustie a combustibilului necesar încălzirii reformerului şi prin preîncălzirea (cu ajutorul căldurilor reziduale) a gazelor naturale înainte de introducerea acestora în reformer. Dar aceste măsuri introduse în instalaţiile mai noi şi absolut necesare de a fi introduse în instalaţiile mai vechi nu sînt suficiente.

Ca urmare, s-a trecut la utilizarea unui raport mai mic între abur şi carbon decît cel tradiţional de 3,5—4,0, pentru a reduce consumul de abur din proces şi, în mod inerent, şi a consumului de combustibil. Din cercetările făcute în ultimii ani, a rezultat că pentru a nu se crea în instalaţie dificultăţi legate de depunerea cărbunelui pe suprafaţa catalizatorului din ţevile reformerului primar şi pentru a asigura şi funcţionarea reactoarelor de conversie a oxidului de carbon, raportul minim acceptabil abur: carbon trebuie să fie de peste 2.

Compania daneză Haldor Topsoe a studiat mecanismele de reacţie din reformerul primar şi a pus la punct noi catalizatori care permit funcţionarea acestuia la un raport abur: carbon de 2,5—3,0 fără depunerea carbonului în ţevile reformerului. Reducerea cantităţii de abur folosită la reformarea catalitică a gazelor naturale şi implicit creşterea parţială a oxidului de carbon în gazul de sinteză rezultat duce la o solicitare mult mai intensă a catalizatorilor în instalaţia de conversie a oxidului de carbon şi la deteriorarea acestora după perioade mai scurte de utilizare. Pentru eliminarea acestor neajunsuri, aceeaşi companie a pus la punct, pentru conversie, noi catalizatori pe bază de cupru, lipsiţi de fier, care avînd o activitate mai bună permit conducerea procesului de conversie la temperaturi mai joase.

În tabelul 2 se indică condiţiile de utilizare a noilor catalizatori pe bază de cupru pentru instalaţia de conversie în comparaţie cu cele ale catalizatorilor convenţionali pe bază de fier, din care rezultă coborîrea temperaturii de funcţionare a reactoarelor de conversie şi creşterea randamentului de conversie a oxidului de cupru.

Compania Braun a brevetat un procedeu de fabricare a amoniacului în care consumul de energie este mai redus în reformerul primar prin folosirea unor condiţii de lucru mai blînde şi prin introducerea unei mici cantităţi de exces de aer în reformerul secundar. Gazele astfel rezultate conţin cantităţi de azot mai mari decît cele stoichiometrice necesare sintezei amoniacului, precum şi o cantitate de metan nereacţionat mai mare decît în procedeele convenţionale, ca urmare a menţinerii relativ coborîte a temperaturii de ieşire a gazelor din reformerul secundar. Excesul de azot şi metanul sînt evacuate printr-un sistem propriu de purificare. Pe aceleaşi principii funcţionează şi procedeul AMV pus la punct de compania britanică ICI, în care reformerul secundar funcţionează cu cantităţi mai mari decît cele stoichiometrice de aer şi în condiţii mai blînde. În acest procedeu, temperatura reformerului primar variază între 700 şi 950°C iar raportul abur: carbon este 3.

În acest procedeu, în care întreaga căldură reziduală se recuperează, pînă la 50% din consumul de abur pentru reformer este asigurat prin recuperare.

Şi alte companii au elaborat procedee proprii axate pe aceleaşi principii (consum mai mic de combustibil la reformare, raport abur: carbon mai redus, conţinut în metan rezidual mai mare) şi anume compania Humphreys & Glasgow (procedeul BYAS) şi compania Foster Wheeler (procedeul AM2).

În procedeul BYAS cantitatea de gaze destinate fabricării amoniacului este împărţită în două circuite, din care unul este introdus în reformerul primar şi al doilea, direct în reformerul secundar. În aceste condiţii, reformerul primar nefiind suficient încărcat, poate fi utilizat la obţinerea unor cantităţi suplimentare de gaze de sinteză şi la creşterea producţiei de amoniac, modificînd în mod corespunzător instalaţiile de conversie, şi de eliminare a bioxidului de carbon şi mai ales debitul compresoarelor de aer.

În procedeul AM 2, ca şi în procedeul AMV, gazul metan este saturat cu vapori de apă şi apoi divizat în două circuite, din care unul (reprezentînd 20—60% din cantitatea totală de gaze) este introdus în reformerul primar la un raport între abur şi carbon de 1 pînă la 1,6, iar al doilea, în reformerul secundar unde excesul de aer poate atinge valori între 40 şi 200%.

O altă alternativă la procesul de reformare a gazului natural cu abur constă din adoptarea oxidării parţiale a întregii cantităţi de gaze naturale întrodusă în proces.

Oxidarea parţială este folosită la prepararea gazului de sinteză la numeroase instalaţii ce utilizează ca materii prime hidrocarburi grele care pot fi transformate în gaze de sinteză cu ajutorul aburului. Ea nu a fost extinsă însă la prelucrarea gazelor naturale sau a hidrocarburilor uşoare, întrucît includea o instalaţie costisitoare de fabricare a oxigenului din aer.

În ultimii ani, o serie de companii au reluat cercetările privind utilizarea aerului (în locul oxigenului) la obţinerea gazului de sinteză prin oxidarea parţială.

Dintre acestea, trebuie menţionată compania Foster Wheeler care a pus la punct un procedeu de oxidare parţială cu aer (procedeul APO) în care cu ajutorul unui gazeificator Texaco, prin folosirea hidrocarburilor şi a aerului preîncălzit, se obţine un gaz de sinteză care însă nu conţine cantităţile stoichiometrice necesare pentru amoniac de azot şi hidrogen. În aceste condiţii se elimină consumul de combustibil necesar obţinerii aburului ce se consumă în cazul proceselor de reformare, consumul de combustibil reducîndu-se numai la cel necesar preîncălzirii aerului şi a gazului natural folosit ca materie primă.

O instalaţie de amoniac ce utilizează gazeificatorul Texaco pentru oxidarea parţială şi aerul ca agent de oxidare a fost pusă recent în funcţiune în S.U.A.

Compania Foster Wheeler a studiat aplicarea procedeului APO la instalaţiile de amoniac în care gazele de sinteză se obţin prin reformare, cu refolosirea la maxim a utilajelor existente.

În acest sens, specialiştii acestei companii susţin că reformerul primar din instalaţiile convenţionale poate fi modificat pentru a prelua funcţia de preîncălzitor din procedeul APO, iar reformerul secundar poate fi modificat pentru a fi utilizat ca reactor pentru oxidarea parţială a hidrocarburilor.

Instalaţiile de conversie a oxidului de carbon la bioxid de carbon din instalaţiile convenţionale rămîn neschimbate, ca şi instalaţia de sinteză a amoniacului.

Tabelul 2

	Instalaţie convenţională	Instalaţie cu co energetic redus
Reactorul de conversie de temperatură ridicată		
— denumirea catalizatorului	SK-12	HTZ-3/LK-811
— temperatura de intrare/ieşire, °C	380—439	210—327
— % oxid de carbon intrare/ieşire	12,13/2,88	14,80/1,59
— abur/gaze uscate intrare/ieşire	0,61/0,48	0,39/0,23
Reactorul de conversie de temperatură joasă		
— denumirea catalizatorului	LSK/LK-801	LK-821
— temperatura de intrare/ieşire, °C	210/228	180/191
— % oxid de carbon intrare/ieşire	2,88/0,23	1,59/0,23
— abur/gaze uscate intrare/ieşire	0,48/0,44	0,23/0,21

Excesul de azot din instalație poate fi înlăturat prin procedee folosite și în alte instalații.

În procedeul AMV aparținînd companiei ICI unul din punctele de atracție îl constituie folosirea unei presiuni mai reduse în instalația de sinteză a amoniacului, care permite o reducere a consumului de energie la comprimarea gazului de sinteză. Întrucît această operație se realizează cu ajutorul unui compresor centrifugal acționat de abur, la noile procedee, se urmărește și limitarea producției de abur generat. În vederea realizării acestui obiectiv unele procedee mai noi au introdus un al treilea reformer (reformerul terțiar).

Astfel, în procedeul Kelogg, fluxul de gaze introdus inițial în zona de conversie a reformerului primar pentru preîncălzire este apoi divizat astfel încît numai o parte din acestea sînt introduse în zona radiantă a reformerului primar în care are loc procesul de reformare, pe cînd restul gazelor sînt trecute prin spațiul tubular al unui reactor — schimbător de căldură, umplut cu catalizator. Gazele rezultate din acest al treilea reformer, în amestec cu cele rezultate de la reformerul primar sînt introduse în reformerul secundar și apoi răcite prin trecerea lor prin spațiul intertubular al reformerului terțiar, înainte de a intra în recuperatorul de căldură generator de abur. Din recuperator, gazele de sinteză sînt introduse în instalația de conversie.

Compania Montedison a imaginat mai multe variante de amplasament al reformerului terțiar. Prima variantă este similară celei folosite și în procedeul Kellogg. În cea de-a doua variantă, reformerul terțiar este amplasat înaintea reformerului primar, iar în cea de-a treia variantă reformerul terțiar este montat în paralel cu reformerul primar, dar gazele rezultate din reformerul terțiar sînt amestecate cu cele rezultate din reformerul secundar. Din cele trei variante propuse, cea de-a treia este mai avantajoasă din punct de vedere constructiv, întrucît nu necesită temperaturi atît de ridicate în manta, dar procedeul în sine, cu toate avantajele pe care le prezintă autorii, implică purjarea unor mari cantități de gaze ca și procedeul AMV.

Este de subliniat faptul că, în procedeul Kellogg cu reformere paralele, căldura recuperată de la reformerul secundar poate asigura 35—40% din necesarul total de căldură al întregului proces de reformare. Acest procedeu, care produce ca subprodus cantități relativ mici de abur, poate fi utilizat numai cînd necesarul de abur al restului instalației este echilibrat. În caz contrar, apare necesară o centrală termică suplimentară, situație în care economia netă de energie s-ar reduce la zero.

Compania japoneză Chiyoda a înlocuit în întregime reformerul primar cu un reformer de tip schimbător de căldură, care este încălzit cu gazele provenite de la reformerul secundar în care aerul este folosit în exces.

În ceea ce privește modernizarea instalațiilor de conversie a oxidului de carbon la bioxid de carbon, aceasta este o operație destul de limitată, întrucît utilajele sînt simple, iar reacția este exotermă, singura acțiune de modernizare fiind o eventuală înlocuire a catalizatorului.

Catalizatorii pe bază de oxizi de fier folosiți la conversia la temperaturi ridicate sînt utilizați pe scară industrială de peste șase decenii și s-au dovedit a rezista în condiții bune în cadrul unor limite largi de temperatură.

Catalizatorii folosiți la conversia la temperaturi joase pe bază de oxizi de cupru și de zinc au început să fie utilizați industrial din mijlocul deceniului '60, odată cu realizarea unor linii tehnologice de amoniac de mari capacități. Aceștia sînt însă sensibili la acțiunea clorului și a sulfului eventual existent în gaze, care, inactivîndu-i, le reduce durata de utilizare. Eliminarea acestui neajuns se realizează fie prin mărirea volumului de catalizatori din reactorul de conversie la temperatura joasă, umplîndu-l pînă la refuz, fie prin montarea în exteriorul reactorului, într-un vas, a unui strat de protecție cu același catalizator care poate fi înlocuit mai des fără să se umble la umplutura din reactor. Dacă nici această soluție nu poate fi aplicată la o instalație existentă, se propune înlocuirea catalizatorului din reactor cu un altul cu granule mai mici, respectiv, cu o suprafață specifică mai mare. Noii catalizatori puși la punct de către compania Haldor Topsoe descriși anterior pot fi folosiți eventual la modernizarea instalației, cînd temperaturile de lucru se reduc.

Gazele rezultate de la conversie la temperaturi joase conținînd 0,2—0,5 moli % oxid de carbon trec prin instalația de eliminare a bioxidului de carbon și apoi sînt supuse metanizării cu ajutorul hidrogenului existent în gaze. Metanul astfel produs, împreună cu metanul ce nu a fost reformat în proces și cu o serie de gaze inerte se elimină prin purjare din instalația de sinteză a amoniacului și se refolosesc drept combustibili convenționali la reformerul primar.

Pentru reducerea pierderilor de hidrogen pe această cale, conținutul în oxid de carbon din gazele rezultate din conversia de la temperaturi joase sînt trecute printr-o instalație Seletoxo. Această operație constă din spălarea gazelor cu ajutorul unui scruber, urmată de oxidarea catalitică a oxidului de carbon la bioxid de carbon, la temperaturi variind între 40 și 135°C și în care oxigenul folosit este stoichiometric dozat numai pentru reacția amintită, formarea apei din hidrogenul existent în gaze și oxigenul introdus nefiind favorizată. Bioxidul de carbon separat poate fi folosit ca materie primă la sinteza ureei, iar instalația Seletoxo poate fi montată la o instalație de amoniac cu prilejul perioadei de revizie anuală.

În aceste condiții, se economisește hidrogen și, respectiv, energie calorică la un nivel de circa 70 000 kcal/t de amoniac, procedeul Seletoxo devenind competitiv cu sistemul de recuperare a hidrogenului din gazele purjate și fiind deja aplicat pe scară industrială.

Prin introducerea lui la o instalație de amoniac, volumul instalațiilor de recuperare a hidrogenului este mult mai redus.

Nitrogen, ian-febr. 1984

M.L.

Utilizarea tripolifosfatului de sodiu în detergenți continuă să fie controversată

În urmă cu circa trei decenii, producătorii de detergenți de uz menajer din țările industrializate au început să folosească sarea de sodiu a acidului nitrilotriacetic ca agent de chelatizare în proporție de 15—30% datorită faptului că acest produs este un excelent agent de complexare a ionilor de calciu și magneziu din apele dure.

Pe măsura extinderii utilizării acestui aditiv, au început să se descopere și importante dezavantaje, ca: formarea unor complexe solubile în apă și foarte stabile cu metale grele, precum și cu sărurile de nichel, cupru și cadmiu care se acumulează în rîuri și lacuri și pătrund și în apele subterane. După o perioadă în care aceste observații au stîrnit vii dezbateri, în unele zone utilizarea acidului nitrilotriacetic a fost abandonată iar în altele limitată.

În căutarea unor alți agenți de complexare care să înlocuiască produsul amintit, industria de detergenți s-a orientat spre utilizarea tripolifosfatului de sodiu, folosit de mulți ani în industria alimentară la prelucrarea cărnii, peștelui și brînzeturilor și a cărui lipsă de toxicitate pentru om este bine determinată.

Utilizarea tripolifosfatului de sodiu în industria de detergenți a mărit însă conținutul în fosfați al apelor reziduale și a produs în unele zone, în rîuri și în lacuri mai ales, o dezvoltare cu totul anormală a vegetației, făcînd imposibilă viața peștilor. Acest proces de eutroficare a generat la rîndul său, pentru restabilirea echilibrului ecologic, măsuri de limitare a utilizării tripolifosfatului de sodiu în detergenți. În paralel cu acestea, s-au pus la punct și procedee de epurare a apelor menajere pentru reținerea și valorificarea fosfaților recuperați.

În majoritatea țărilor vest-europene utilizarea tripolifosfatului de sodiu în detergenți este limitată. Astfel, în R. F. Germania conținutul în tripolifosfat de sodiu al detergenților a fost redus începînd de la 1 ianuarie 1984, de la 28 la 22%, iar în Elveția această reducere a fost aplicată de la 1 ianuarie 1983.

De la 1 martie 1984, în Italia conținutul în tripolifosfat de sodiu al detergenților a fost redus de la 26% la 20%. În Austria, în acest an, se va limita conținutul de tripolifosfați de sodiu în detergenți la 28%. În afara acestor limite legiferate, au apărut în țările vest-europene și

unele acţiuni voluntare de reducere, din iniţiativa producătorilor de detergenţi. Astfel, producătorii de detergenţi din Olanda nu introduc mai mult de 22% tripolifosfaţi de sodiu în detergenţi. Măsuri similare s-au luat şi în Norvegia, Suedia şi Finlanda, încă de acum aproximativ cinsprezece ani. În aceste din urmă ţări nu se întrevede o reducere în continuare a conţinutului de tripolifosfat de sodiu în detergenţi, întrucît problema eutroficării a fost rezolvată prin epurarea apelor reziduale menajere în vederea separării fosfaţilor.

În Anglia, Franţa şi Spania nu s-au luat încă măsuri legiferate de limitare a conţinutului de tripolifosfat de sodiu în detergenţi.

În S.U.A., această utilizare a fost legiferată începînd din 30 iunie 1982, fapt ce a dus la o reducere a consumului de tripolifosfat de sodiu cu circa 10% anual.

În Japonia, restricţiile de utilizare a tripolifosfatului de sodiu au început în iulie 1982, în prezent detergenţii de pe piaţa japoneză fiind lipsiţi de fosfaţi.

Puşi în faţa acestor noi restricţii, fabricanţii de detergenţi au iniţiat noi cercetări în vederea găsirii unor alţi agenţi de complexare, din care singura grupă de produse ce a început să fie industrializată o constituie zeoliţii. Pînă în prezent în ţările vest-europene există o singură instalaţie de zeoliţi pentru detergenţi, în R. F. Germania, cu o capacitate de producţie de 110 000 t/an iar în Italia se preconizează construirea unei noi instalaţii de capacitate de producţie de 30 000 t/an zeoliţi pentru detergenţi. Alte instalaţii cu capacităţi de producţie mai mici pentru fabricarea zeoliţilor destinaţi industriei detergenţilor se prevăd a fi puse în funcţiune în viitorul apropiat în Olanda şi Italia.

În S.U.A., nu au apărut astfel de iniţiative, întrucît nu se întrevede o utilizare prea îndelungată a acestora în industria detergenţilor.

Cercetările făcute în S.U.A. cu privire la proprietăţile acidului nitrilotriacetic au dus la concluzia că acesta prezintă posibilitatea unor proprietăţi cancerigene şi mutagene. În Canada, el a continuat totuşi să fie utilizat, însă în proporţii din ce în ce mai mici.

În R. F. Germania, unde densitatea populaţiei este diferită de cea din Canada, s-a înfiinţat la 1 iunie 1981 un comitet de cercetare care să studieze posibilităţile de utilizare a acidului nitrilotriacetic ca adaos la detergenţi în condiţiile concrete ale acestei ţări. Rezultatele acestei activităţi de cercetare intensă care a durat peste doi ani au fost comunicate la sfîrşitul lunii septembrie 1983. Din acestea se desprind următoarele concluzii:

— deşi este biodegradabil, acidul nitrilotriacetic trebuie folosit cu multe precauţii, întrucît el face posibilă complexarea unor metale grele care trec prin instalaţiile de epurare fără să fie reţinute şi care pot deveni toxine pentru om în apa potabilă;

— cercetătorii atrag atenţia asupra faptului că în perioada de cercetare efectuată nu s-a putut clarifica nici efectul acestui acid asupra ecosistemului în general şi nici asupra creşterii algelor;

— pentru moment se apreciază că în apele de suprafaţă conţinutul de acid nitrilotriacetic nu trebuie să depăşească 0,2 mg/l şi nici conţinutul admis în metale grele a acestor ape. De asemenea, se apreciază că el nu poate fi utilizat în zonele în care apele reziduale se pot infiltra în pînzele de ape subterane utilizate cu ape potabile.

Pe baza acestor date, comitetul de cercetare a propus un consum limită maxim de 3,4% acid nitrilotriacetic în detergenţi de-a lungul unui an, după care să se reanalizeze conţinutul în metale grele al apelor de suprafaţă şi al celor subterane folosite.

Pentru anul în curs, cercetările continuă, în sensul că apele vor fi analizate zilnic, considerîndu-se ca situaţie critică atingerea unei concentraţii mai mari de 10 mg/l acid nitrilotriacetic. Detergenţii ce se produc şi se livrează pe piaţa vest-germană în acest an conţin 22% tripolifosfat de sodiu şi 3,4% acid nitrilotriacetic. În aceste condiţii, în raport cu limita maximă de tripolifosfat de sodiu admisă anul trecut, consumul de tripolifosfat de sodiu pentru detergenţi se apreciază că se va reduce cu 35 000—36 000 t/an.

În funcţie de creşterea sau reducerea conţinutului menţionat în acid nitrilotriacetic din apele rîurilor se vor mări sau reduce limitele de utilizare a acestuia în industria de detergenţi.

În Italia, conţinutul mediu al acidului nitrilotriacetic în detergenţi este în medie de 0,3%. Cu toate acestea, şi în această ţară s-a instituit un control al apelor de suprafaţă. Acidul nitrilotriacetic se mai foloseşte în cantităţi mici în Olanda şi Suedia.

În măsura în care în viitorul apropiat produsul va fi acceptat producţia acestuia, care se realizează în prezent pe scară mică în R. F. Germania, în Anglia şi în Olanda se va extinde, prima intenţie dată publicităţii privind construirea unei noi instalaţii fiind a Olandei.

În S.U.A., unde consumul de acid nitrilotriacetic este apreciat la sub 4 500 t/an, o decizie a extinderii utilizării lui va fi luată probabil pînă la sfîrşitul acestui an.

În ceea ce priveşte tripolifosfatul de sodiu, ca urmare a restricţiilor impuse în ţările vest-europene, în S.U.A. şi în Japonia capacităţile existente de producţie prezintă un indice din ce în ce mai redus de utilizare.

În R. P. Chineză în schimb se află în curs de construcţie o instalaţie de tripolifosfat de sodiu cu o capacitate de producţie de 70 000 t/an pentru a se renunţa la import. Alte două instalaţii, de capacităţi mai mici, se prevăd a fi construite în Indonezia şi în Maroc. Aceste tendinţe reflectă situaţia reală din industria detergenţilor, în care utilizarea tripolifosfatului de sodiu este controversată fără ca ceilalţi agenţi cu care acesta poate fi înlocuit (zeoliţi şi acidul nitrilotriacetic) să aibă o poziţie dominantă.

Din stadiul actual al datelor pe care le deţin ţările vest-europene şi nord-americane cu privire la efectele acestor agenţi asupra mediului înconjurător şi a tendinţei tuturor ţărilor de a lua măsuri tot mai severe cu privire la reducerea poluării acestuia, rezultă în mod evident că o concluzie definitivă nu se poate trage în prezent. Ca urmare, în ţările mari consumatoare de detergenţi, cercetările continuă cu asiduitate, atît pe linia determinării efectelor ecologice ale produselor amintite, cît şi pe linia găsirii unor noi procedee de epurare a apelor reziduale, în vederea redării acestora în apele de suprafaţă cu un conţinut cît mai redus de agenţi poluanţi. Este probabil că cercetările vor mai dura încă cîţiva ani, astfel că la sfîrşitul acestui deceniu controversata problemă să îşi găsească totuşi o soluţie.

Phosph. & Potas. 129/1984

M.L.

Procedee NHFL de fabricare a îngrăşămintelor

Societatea Norsk Hydro Fertilizers Ltd. (NHFL) din Anglia şi societatea Jacobs Engineering din S.U.A. au încheiat un acord pentru a oferi instalaţii de producere a îngrăşămintelor bazate pe tehnologia NHFL. Acest acord dă posibilitatea societăţii Jacobs să ofere întreaga gamă de tehnologii Norsk Hydro Fertilizers în America Centrală, de Nord şi de Sud. Procedeele includ fabricarea soluţiilor de azotat de amoniu, granularea îngrăşămintelor utilizînd materii prime solide sau lichide şi folosind uree, azotat de amoniu, fosfat de amoniu sau sulfat de amoniu ca surse alternative de îngrăşăminte cu azot; de asemenea sînt puse la punct procedee cu semihidrat pentru fabricarea acidului fosforic.

Unul dintre procedeele NHFL de granulare este pentru DAP şi încorporează un reactor cu tub uscat de presiune. Această tehnologie permite să se producă DAP (18—46—0) cu investiţii şi consum de energie mai mici decît prin procedeele convenţionale. Aceasta se obţine prin scăderea cantităţii de umiditate alimentată în faza de granulare, prin aceasta reducîndu-se raportul de reciclare de la obişnuitul 5—6:1 la aproximativ 4:1.

Există două procedee NHFL cu semihidrat pentru fabricarea acidului fosforic. Primul este procedeul într-o singură fază, care încorporează o singură treaptă de reacţie şi filtrare. Acidul fosforic se produce pînă la o concentraţie de 50% P_2O_5 prin aceasta reducîndu-se sau eliminîndu-se necesitatea unei faze separate de evaporare.

Procedeul în două faze cu semihidrat permite o recuperare mai mare a P_2O_5.

Primul procedeu este mai economic şi în special aplicabil la uzinele care se găsesc situate în apropierea zăcămintelor de fosfat.

ECN nr. 1120, febr. 1984, p. 19

L.B.

Îndepărtarea cadmiului din acid fosforic

Îndepărtarea cadmiului din roca fosfatică, îngrăşăminte sau acid fosforic se studiază de mai mulţi ani. Societatea Chemische Fabrik Budenheim a pus la punct un procedeu pentru îndepărtarea cadmiului din acid fosforic, în special din cel utilizat în industria alimentară.

Procedeul se bazează pe o tehnologie de extracţie cu solvent. Solventul utilizat este o combinaţie între hidrocarburi cu un agent de complexare foarte bine ales şi extracţia lichid—lichid se realizează într-un amestecător—decantor în contracurent. Se pot utiliza acizi cu o concentraţie pînă la 60% P_2O_5. Se recomandă clarificarea şi îndepărtarea impurităţilor suspendate din acid. Acest pretratament face parte din procedeu. Solventul poate fi reextras şi regenerat pentru reutilizare, în timp ce cadmiul reextras din solvent este precipitat şi poate fi îndepărtat după filtrare. Acest procedeu a fost experimentat într-o instalaţie-pilot cu o capacitate de 1—2 t/h P_2O_5. Pe baza rezultatelor obţinute s-a estimat că cheltuielile de investiţii pentru o instalaţie de îndepărtare a cadmiului ataşate la o instalaţie de acid fosforic cu o capacitate de 300 000 t/an P_2O_5 vor fi de aproximativ 7 mil. dolari.

Phosphorus and Potassium, nr. 130, mart-april. 1984, p. 35

L.B.

Îmbunătăţirea procedeului de depunere a argilei din roca fosfatică din Florida

Roca fosfatică ca şi cele mai multe minerale se găsesc în mod normal asociate cu o varietate de impurităţi care adesea trebuie îndepărtate înainte de a fi prelucrate. Astfel pentru îndepărtarea argilei din roca fosfatică s-au utilizat mai multe procedee, iar în ultimul timp societăţile Monsanto Enviro-Chem. Systems Inc. şi Mobil Chemical Co. din S.U.A. utilizează în acest scop electroendosmoza care face să crească viteza de decantare a particulelor de argilă din roca fosfatică din Florida.

Deşi electroendosmoza se cunoaşte de mai mulţi ani, aplicarea ei nu s-a răspîndit şi se utiliza doar la scară mică.

În principiu, electroendosmoza este curgerea lichidului printr-o membrană cînd rezultă o diferenţă în potenţialul electric de-a lungul membranei. În cazul bazinelor de depunere a argilei, argila/nămolul funcţionează ca şi cum ar fi o membrană. Cînd se plasează un potenţial electric de-a lungul bazinului de decantare, particulele de argilă încărcate sînt incapabile să învingă propria lor inerţie şi astfel să se mişte spre un electrod încărcat cu sarcină opusă. În consecinţă ele rămîn pe loc, iar lichidul înconjurător (în acest caz apa) se micşă. Apa prin mişcare creează un spaţiu în care particulele de argilă se mişcă.

De aceea acest procedeu este mai mult un procedeu de densificare decît de decantare.

Procedeul a fost experimentat la un bazin de 162 ha de la o mină din Tennessee şi experimentarea va fi extinsă şi la o mină din Florida.

Instalaţia din Tennessee constă din 8 anozi de fier, fiecare cu diametrul de 2,5 m şi lungimea de 12,2 m, plasaţi la distanţe egale în jurul unui cerc cu diametrul de 73,15 m. Ei sînt introduşi în nămol la aproximativ 30,5—45,7 m. Catodul este plasat în centrul cercului închis la suprafaţă într-o zonă cu apă limpede. Un potenţial înalt rezonabil de 300—400 V şi un curent de aproximativ 40 A sînt necesare pentru a iniţia mişcarea apei spre catod şi a argilei înspre anozi.

Aceasta corespunde la o energie între 12 şi 15 kW.

Se presupune ca experienţele cu electroendosmoză să dea rezultate bune şi în scurt timp să se treacă la aplicaţii industriale.

Phosphorus and Potassium nr. 130, mart. april. 1984, p. 30

L.B.

O nouă calitate de răşină poliesterică

Societatea Du Pont a pus la punct o nouă răşină poliesterică termoplastică, care este rigidă şi rezistentă, denumită Rynite SST. Societatea prevede că noul produs va înlocui metalele în utilizările care necesită o combinare a rigidităţii, rezistenţei, rezistenţei la şoc şi la temperatură.

Conform societăţii Du Pont, răşinile poliesterice, a căror cerere pe piaţă creşte cu un procent anual de 15%, sînt cele mai solicitate şi au un preţ de cost scăzut, pentru un material plastic utilizat în scopuri tehnice. Poliesterul Rynite se bazează pe polietilentereftalat şi noul produs are o rigiditate foarte mare, cu un modul de încovoiere de aproape 7000 MPa şi una dintre cele mai mari valori de rezistenţă la şoc dintre toate materialele termoplastice armate. Chiar la —40°C el este cu 50% mai rezistent decît policarbonatul armat cu fibră de sticlă, la temperatura camerei. El are aceleaşi rezistenţe chimice şi stabilitate dimensională cu celelalte calităţi de Rynite al firmei Du Pont, care prevede un consum mondial anual al materialele plastice tehnice de peste 900 000 t.

ECN nr. 1122, mart. 1984, p. 20

L.B.

Textile plişate biodegradabile

Textilele plişate biodegradabile vor fi unele dintre următoarele produse ale societăţii ICI bazate pe biotehnologie.

Societatea Marlborough Biopolymers, sucursală principală a societăţii ICI, prevede utilizarea pe scară largă a polimerului biologic, polihidroxibutirat (PHB), în special, în sectorul medical.

Această societate a produs PHB într-o instalaţie pilot cu o capacitate de 1000 t/an.

În prezent se studiază o nouă presiune a acestui polimer, la un preţ de cost mai scăzut decît al celui de calitatea necesară în sectorul medical, care este amestecat cu polipropilenă.

Amestecurile de PHB-polipropilenă pot fi utilizate într-o serie de domenii unde pe primul plan este problema biodegradabilităţii. Fibrele de polipropilenă biodegradabile pot prezenta interes pentru producerea textilelor plişate şi a altor produse.

Aceste produse vor fi puse la punct cît mai curînd pe scară largă, pentru a fi livrate pieţei.

ECN nr. 1122, mart. 1984, p. 20

L.B.

· cooperare - dezvoltare

Societatea Albright and Wilson din Anglia a anunţat un proiect de extrudere a instalaţiilor de producere a fosfaţilor de calitate alimentară, la Ann Street, Widnes şi Oldbury, West Midland, care vor costa 4,8 mil. lire.
Astfel se vor extinde capacităţile de producţie la instalaţiile existente de fosfat de calciu şi sodiu şi în plus se va construi un complex pentru producerea fosfaţilor de sodiu la Witnes, iar instalaţia existentă de la Oldbury va fi convertită pentru a produce fosfat monocalcic.

Phosphorus and Potassium, nr. 130, mart.-april. 1984, p. 13

L.B.

Uganda a anunţat recent proiectul de a construi o instalaţie de îngrăşăminte pe bază de superfosfat, cu o capacitate de 80 000 t/an, la Toro. Se estimează că cheltuielile totale privind acest proiect vor fi de 100 mil. dolari şi se va obţine atît necesarul pentru piaţa internă, cît şi pentru export.

Phosphorus and Potassium, nr. 130, mart.-april. 1984, p. 14.

L.B.

O instalaţie de desulfurare a gazelor reziduale capabilă să producă îngrăşăminte de sulfat de amoniu a intrat în funcţiune în R. F. Germania, la Mannheim. Construcţia a costat în total 65 mil. D.M. şi desulfurează 50% din gazele reziduale produse de centrala electrică, de 475 MW. Aceasta este prima instalaţie care comercializează procedeul pus la punct de Walther and Cie şi este proiectată să producă 20 000 t/an sulfat de amoniu. Procedeul Walther este caracterizat printr-o eficienţă înaltă de desulfurare, iar produsul final poate fi utilizat fără o prelucrare ulterioară.

Sulphur, nr. 171, mart.-april. 1983, p. 12

L.B.

În Spania a intrat în funcţiune modernizarea instalaţiei de caprolactamă de la Castellon de la Plana.
Capacitatea instalaţiei iniţiale a fost de 33 000 t/an şi în prezent a fost extinsă la 40 000 t/an. Modernizările au fost făcute de o întreprindere de proicctare poloneză.

Sulphur, nr. 171, mart.-april. 1984, p. 12

L.B.

Societatea American Cyanamid Co. a anunţat că va investi încă un milion de dolari pentru a îmbunătăţi instalaţia de acid sulfuric, cu o capacitate de 212 000 t/an, de la Linden, N.J. În ultimii 3 ani s-au investit în total în această instalaţie 6 mil. dolari, îmbunătăţirile incluzînd instalarea unor noi turbine de abur, renovarea rezervoarelor de depozitare, instalaţii noi de răcire, care îmbunătăţesc calitatea produsului şi măresc eficienţa etc.

Sulphur, nr. 171, mart-april. 1984, p. 12.

L.B.

În India, în apropiere de Barnala, au început lucrările de construcţie pentru instalaţiile de superfosfat simplu, cu o capacitate de 13 000 t/an P_2O_5, şi de acid sulfuric cu o capacitate de 33 000 t/an. Surplusul de abur de la fabricarea acidului sulfuric va fi utilizat pentru a se obţine majoritatea necesarului de energie al complexului. Instalaţiile vor intra în funcţiune în anul 1985 şi vor fi prevăzute şi măsuri de control al poluării mediului înconjurător.

Sulphur, nr. 171, mart.-april. 1984, p. 13

L.B.

Societatea Esso Chemie din Olanda va face o serie de îmbunătăţiri la instalaţia de fabricare a hidrocarburilor aromatice de la Rotterdam. Aceste îmbunătăţiri vor costa peste 6 mil. dolari şi ele prevăd un consum mai scăzut de energie şi flexibilitate mai mare a producţiei. Noua tehnologie Essochem va permite să se producă orice amestec dorit de benzen, toluen şi xileni în funcţie de cererile de pe piaţă.

ECN, nr. 1121, mart. 1984, p. 18

L.B.

Instalaţia de stiren monomer de la St. James, Louisiana va fi modernizată de către societatea Gulf Oil Products Company. Modernizările vor include noi echipamente, revizia echipamentului existent, înlocuirea schimbătorului de căldură şi modificarea procesului, pentru creşterea eficienţei energiei.
În acest mod se va obţine o reducere a consumului de energie de 20%. Instalaţia modernizată, cu o capacitate de 270 000 t/an, va intra în producţie în anul 1985.

ECN, nr. 1121, mart. 1984, p. 18

L.B.

Societatea CdF Chimie din Franţa va furniza o instalaţie de recuperare a etanului în valoare de 55 mil. dolari societăţii Qatar Petrochemical Company. Instalaţia, care va intra în funcţiune în anul 1985, va face să crească furnizarea zilnică a etanului cu 500—1100 t, asigurîndu-se astfel o producţie mai regulată a etilenei.

ECN nr. 1121. mart. 1984, p. 19.

L.B.

În Irak, la Baiji, Societatea italiană Technipetrol va construi un complex pentru fabricarea alchilbenzenului liniar. Acesta va avea o capacitate de 50 000 t/an şi va face parte dintr-un complex pentru fabricarea detergenţilor sintetici.
Societatea UOP va furniza tehnologia pentru complex, care va cuprinde instalaţiile pentru: hidrotratarea petrolului lampant, Molex UOP, Pacol UOP, alchilarea detergentului UOP, Sulfolane Shell, hidrodezalchilarea termică UOP, fracţionarea aromaticelor şi alte instalaţii. Instalaţia pentru aromatice va fi proiectată să producă pînă la 30 000 t/an benzen, dar va avea flexibilitatea de a putea produce 22 000 t/an benzen şi 8 000 t/an toluen. Instalaţia Molex va extrage parafine normale din petrol lampant şi parafinele vor fi trecute în instalaţia Pacol pentru conversia în monoolefine. Acestea reacţionează cu benzenul într-o instalaţie de alchilare în prezenţa acidului clorhidric, pentru a se obţine alchilbenzen liniar. Produsul este utilizat apoi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

ECN nr. 1122, mart. 1984, p. 21.

L.B.

Societatea Vinyl Products din Anglia a investit aproximativ 1 mil. lire în fabrica sa de la Warrington ceea ce va duce la creşterea capacităţii de producţie a emulsiilor de copolimeri vinil-acetat-etilenă şi vinilacetat-clorură de vinil-etilenă.
Acum doi ani societatea a dublat capacitatea pentru acest grup de produse de la Warrington la aproximativ 40 000 t/an. Noua investiţie va face să crească capacitatea cu 6 000 t/an. Decizia de mărire a capacităţii de producţie a fost luată datorită creşterii cererii pe piaţă a emulsiilor polimerizate comprimate.

ECN nr. 1122, mart. 1984, p. 22

L.B.

În Kuwait, Societatea Petrochemical Industries Company (PIC) a planificat să investească aproximativ 110 mil. dolari într-o nouă instalaţie pentru producerea polipropilenei cu o capacitate de 62 000 t/an. Instalaţia va fi construită la Shuaiba şi va intra în producţie în anul 1988. Materia primă, propilena, va fi obţinută de la instalaţia FCC a rafinăriei Mina Ahmedi.

ECN nr. 1124, mart. 1984, p. 21

L.B.

Societatea Badger Company va construi pentru societatea Honam Ethylene Company din Coreea o instalaţie pentru fabricarea etilbenzenstirenului monomer la complexul Honam de la Yeochon. Noua instalaţie va avea o capacitate de 80 000 t/an stiren monomer, utilizînd etilenă şi benzen produse de complex. Se va utiliza procedeul de alchilare în fază de vapori Mobil / Badger pentru a converti etilena în etilbenzen care este apoi dehidrogenat pentru a produce stiren utilizînd procedeul Cosden / Badger.

ECN nr. 1124 mart. 1984 p. 22

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Influenţa substituentului 4-hidroxil asupra randamentului de chemiexcitaţie singlet la oxidarea cu aer, catalizată bazic, a acizilor 3,5-diclorfenilpiruvici. În studiul prezentat cu privire la chemiexcitaţia la oxidarea cu aer, catalizată bazic, a unor acizi fenilpiruvici substituiţi s-a constatat o diferenţă remarcabilă la selectivitatea stării de spin între acidul 3,5-diclor-4-hidroxifenilpiruvic *(1)*, acidul 3,5-diclorfenilpiruvic *(2)* şi acidul 3,5-diclor-4-metoxifenilpiruvic *(3)* în sensul că din (*1*) se generează un produs excitat singlet, pe cînd din *(2)* şi *(3)* se generează produse excitate triplet. Sînt date detalii cu privire la rezultatele experimentale şi se prezintă o discuţie cu privire la diferenţa dintre selectivitatea stării de spin la cele trei produse.

KAMIYA, I., MURATA, S. şi YAMABE, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 7, iul. 1984, p. 1740—1744.

E.B.

Studiul prin spectrometrie de masă la temperaturi ridicate al caracteristicilor de evaporare a DyI_3 şi sistemelor NaI/DyI_3, CsI/DyI_3. Autorii au ridicat spectrul de masă al spaţiului de vapori la echilibru de deasupra DyI_3 pure, precum şi deasupra amestecurilor în raportul molar 1:1 ale sistemelor $NaI + DyI_3$ şi $CsI + DyI_3$, în domeniul de temperatură 900—1150 K. În vaporii de DyI_3 pură autorii au detectat fragmentele ionilor moleculari complecşi DyI_2^+ şi $Dy_2I_6^+$ Pe baza spectrului de masă al vaporilor rezultaţi din amestecurile echimoleculare de ioduri alcaline şi de disprosiu, autorii au identificat în faza gazoasă compuşii complecşi $NaDyI_4$, respectiv $CsDyI_4$. Ei au determinat fragmentarea ionilor formaţi în vaporii sistemelor studiate, energia de apariţie a ionilor de intensitate mai mare şi au calculat principalele date termodinamice ale acestora. Din dependenţa de temperatură a curenţilor ionici ai au calculat constanta de echilibru a reacţiei ducînd la formarea de complex, cît şi următoarele proprietăţi termodinamice (în kJ/mol)

ΔH_s, 298 k $(Dy_2I_6) = 372$; ΔH_f, 298 k $(Dy_2I_6)_g = -826$;
ΔH_s, 1000 $(NaDyI_4) = 218$; $\Delta H_{f(g)}$, 1000 k $(NaDyI_4) = -620$;
ΔH_s, 1000 k $(CsDyI_4) = 180$; $\Delta D_{f(g)}$, 1000 k $(CsDyI_4) = -688$.

LELIK, L., KAPOSI, O. şi SZILÁGYI, J., Magy. Kém. Folyórat, **90**, nr. 6, iun. 1984, p. 251—260.

A.W.

Noutăţi în spectroscopia pe domeniu de timp. Spectroscopia pe domeniu de timp este tehnica de observare a dependenţei de timp a răspunsului unui sistem la aplicarea unui cîmp electromagnetic şi de constatare a funcţiei de transfer a sistemului cînd semnalul de intrare şi răspunsul tranzient, ambele ca funcţii de timp, sînt cunoscute. Frecvenţa răspunsului sistemului este raportul dintre transformările Fourier ale răspunsului tranzient şi semnalul de intrare. Lucrarea face o trecere în revistă a dezvoltărilor recente ale acestei tehnici, pe o structură care cuprinde: principii de bază, tehnici experimentale şi dificultăţi practice înregistrate. De asemenea este prezentat un sumar al rezultatelor reprezentative obţinute prin spectroscopia pe domeniu de timp.

MISHRA, R. K., CHAUDHARY, S. S. şi SWARUP, A., J. Scient Ind. Res., **42**, nr. 10, oct. 1983, p. 548—556.

T.S.

Intervalul de metastabilitate la cristalizarea sulfatului de sodiu anhidru. În lucrare a fost studiat sistemul sulfat de sodiu—apă şi s-a determinat experimental zona de metastabilitate a sării anhidre (stabilă peste 32,4°C), care prezintă o diminuare a solubilităţii cu creşterea temperaturii. Prin interval de metastabilitate se înţelege diferenţa, la o anumită temperatură, dintre concentraţia la care are loc formarea de nuclee cristaline şi concentraţia de saturare. Pentru săruri cu comportament obişnuit (creşterea solubilităţii cu temperatura) curba de metastabilitate rezultată este aproape paralelă cu curba de saturare, pentru care, în funcţie de condiţiile de lucru, intervalul de metastabilitate nu este în funcţie de concentraţie. Literatura indică pentru sistemul carbonat de sodiu anhidru—apă, în domeniul în care prezintă comportament anormal (micşorarea solubilităţii cu temperatura) o curbă de metastabilitate care nu este paralelă cu cea de saturare. Autorii au studiat sistemul sulfat de sodiu anhidru—apă care manifestă un comportament anormal solubilitate—temperatură, ce sugerează o analogie cu sistemul carbonat de sodiu — apă, în ceea ce priveşte domeniul de metastbilitate. Ca instrument pentru determinările experimentale a fost folosit un granulometru laser, cu flux continuu, legat de reactorul de cristalizare. Curba experimentală obţinută a permis propunerea unui sistem de separare a sării în amestec cu alte săruri cu comportament obişnuit, pornind de la consideraţii cu privire la viteza de creştere a cristalelor în relaţie cu intervalul de metastabilitate.

PRATI GAGLIA, M. P., MARCHESE, F. şi ONOFRIO, M., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 467—470.

E.B.

Entropia fuziunii polimerilor — Aplicaţie a modelului de stare izomerică rotaţională. Se consideră că entropia fuziunii polimerilor este o însumare a entropiei asociate topirii la volum constant, cu entropia creşterii volumului şi cu cea datorită mişcării moleculelor de polimer în întreg volumul fazei topite. Se presupune că entropia la volum constant este datorată transformărilor conformaţionale în lanţul polimeric. Se postulează că aceste transformări conformaţionale sînt determinate prin modelul de stare izomerică rotaţională. Lucrarea descrie o tratare teoretică şi aplicaţiile acestui model. Condiţiile impuse de model sînt: 1) caracteristica conformaţională a lanţurilor polimerice în stare topită este considerată similară cu cea a unui lanţ neperturbat; 2) fiecare legătură din lanţ permite un mic număr (uzual 3) de stări rotaţionale, probabilitatea de apariţie depinzînd de starea rotaţională a legăturilor învecinate. Cu ajutorul modelului se pot obţine funcţiile de partiţie şi coeficienţii de temperatură ai acestora.

GUPTA, M., J. Scient. Ind. Res., **42**, nr. 10, oct. 1983, p. 557—563.

T.S.

Selectivitatea de adsorbţie a dimetilnaftalinelor în zeoliţi. S-a studiat adsorbţia naftalinei, monoetilnaftalinei şi a opt dimetilnaftaline în soluţii de *n*-hexan, pe zeoliţi LZY în forma Na, K şi Ca şi pe zeolit 13 X în forma Na. Capacitatea de adsorbţie a acestor zeoliţi faţă de metilnaftalină este relativ ridicată, în special cea a formei Na-LZY. 1,4- şi 1,8-Dimetilnaftalina se comportă diferit, ambii fiind complet excluşi din trei zeoliţi LZY iar ultimul este exclus şi din zeolit K—LZY. Această comportare a metilnaftalinelor care se menţine şi la amestecurile formate din două sau mai multe componente este atribuită în principal factorilor sterici.

CASELLATO, F., Riv. dei Comb., **38**, nr. 5., mai 1984, p. 126—130.

T.S.

Influenţa conţinutului de pămînturi rare asupra activităţii zeolitului Y schimbat ionic. Prin schimburi ionice repetate ale zeolitului Y LINDE, autorii au preparat catalizatori zeolitici de tip NH_4Y şu NH_4LaY. Determinarea continuă a apei şi amoniacului puşi în libertate în cursul descompunerii termice s-a realizat cu ajutorul unui detector de apă legat la un derivatograf şi al unei instalaţii de termotitrare de gaze. Modificarea capacităţii de schimb ionic în urma înglobării ionilor de La^{3+} a fost studiată în funcţie de numărul de cicluri de schimb ionic. După trei schimburi ionice, 88,9% din ionul de amoniu legat de zeolit se pot schimba cu ioni de La^{3+}. Acţiunea conţinutului de pămînturi rare al catalizatorului zeolitic asupra activităţii catalitice a fost studiată în reacţia de alchilare a izobutanului cu 1-butenă.

GÁRDOS, GY., KRISTÓF, J., PÉCHY, L. şi RÉDEY, Á., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 6, iun. 1984, p. 263—265.

A.W.

Complecşi de Ni(O)-trialchilfosfină. Catalizatori eficace de alchenil, omocuplare pentru halogenuri de aril, de alchenil şi eteroatomice. În articol se descrie o omocuplare uşoară a unor halogenuri de aril de alchenil şi eteroaromatice cu pulbere de zinc în prezenţa unor cantităţi catalitice de bis(trialchilfosfin)nicheli(0) care au fost obţinute *in situ* prin reducerea clorurilor de bis(trialchilfosfin)nichel(II) cu pulbere de zinc. Eficienţi pentru reacţie s-au dovedit a fi N-metil-2-pirolidona (NMP) şi triamida acidului hexametilfosforic (HMPA). S-a preferat NMP, deoarece se mînueşte mult mai uşor decît HMPA. Adăugarea de iodură de potasiu a fost eficientă pentru ca reacţia să decurgă mai bine. Condiţiile reacţiei sînt blînde, iar randamentele în produse, bune.

TAKAGI, K., HAYAMA, N. şi SASAKI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 7, iul. 1984, p. 1887—1890.

E.B.

Cataliza omogenă cu metale tranziţionale şi utilizarea ei industrială. Faţă de sistemele eterogene, catalizatorii omogeni prezintă o serie de avantaje tehnologice: catalizatorii omogeni au un grad de dispersie a metalului mai ridicat decît cei eterogeni, ceea ce duce la sisteme mai active, de obicei mai puţin sensibile la otrăvire; temperaturile, la care au loc cele mai multe reacţii catalizate omogen, sînt cuprinse între 80 şi 200°C, aceasta permiţînd importante economii de energie; reacţiile de cataliză omogenă sînt controlate mai mult cinetic decît prin transport de masă (difuziune) şi aceasta simplifică ridicările la scară; în sfîrşit, există şi posibilitatea unui control mai uşor al temperaturii în fază lichidă. La catalizatorii omogeni cu metale tranziţionale, utilizaţi în industrie, tehnologia în fază lichidă a dobîndit o importanţă considerabilă. Dintre procesele industriale de acest gen se menţionează (în formă tabelară): dimerizarea monoolefinelor, oligomerizarea olefinelor, polimerizarea, reacţii ale CO (de exemplu carbonilări), hidrocianurări, oxidări, hidrosililări, izomerizări, hidrogenări. Industria chimică îi datorează catalizei omogene cu metale tranziţionale un număr de noi produse cu utilizări dintre cele mai variate (fibre sintetice, industria de parfumuri, de medicamente), precum şi elaborarea unor procese noi sau perfecţionate. O caracteristică deosebită a acestor catalizatori este şi selectivitatea lor şi în acest sens se menţionează posibilităţile de sinteze din butadienă. După unele evaluări, 10—15% din totalitatea proceselor catalitice se vor efectua în următorii 25 de ani prin cataliză omogenă, această evoluţie încadrîndu-se în eforturile pentru valorificare optimă a materiilor prime. Chimia C_1 şi activarea CH a alcanilor reprezintă domenii mai importante în acest sens. Sînt menţionate şi lucrările îndreptate spre înlăturarea dezavantajelor prezentate de cataliza omogenă cu metale de tranziţie (preţul ridicat, separarea finală uneori dificilă catalizatorului de produse).

REIM, W., Chem. Ind., 107 (XXXVI), nr. 7, iul. 1984, p. 397—399.

A.W.

Catalizatori cu transfer de fază. Catalizatorii cu transfer de fază, deşi scumpi, acoperă un domeniu larg de reacţii care implică procese simple şi uşor de realizat. S-au înregistrat progrese în studiul sistemelor cu transfer de fază lichid-lichid şi solid-lichid. Datorită costului scăzut, în sistemele lichid-lichid şi solid-lichid sînt preferaţi oligoetilenglicolii şi sărurile de onium. Totuşi pentru obţinerea unei eficienţe ridicate, utilizarea criptanzilor poate fi indispensabilă. Sînt necesare în continuare cercetări care să lărgească domeniul de utilizare a proceselor de cataliză cu transfer de fază, în care produsele pot fi separate cu o înaltă puritate şi randamente bune utilizînd membrane de difuziune. De asemenea cercetările reacţiilor cu transfer hibrid prezintă un mare interes.

D'SOUZA, J. V. şi SKIDHAR, N., J. Scient. Ind. Res., **42**, nr. 10, oct. 1983, p. 564—569.

T.S.

CHIMIE ANALITICĂ

Reacţia de culoare a bazelor purinice prin formarea unui complex ternar cu eosină şi argint (I). Sînt indicate diferite fotometrii şi fluorometrii ale ionilor şi substanţelor folosind un sistem complex ternar (ion de metal — ligand electronegativ — bază organică). În articol au fost studiate condiţiile fundamentale pentru o nouă reacţie de culoare a bazelor purinice prin formarea unui complex ternar cu eosina şi argint (I) şi a fost stabilită o metodă spectrofotometrică pentru determinarea adeninei, ca bază purinică, folosind complexul ternar. Metoda poate fi aplicată pentru domeniul de concentraţii 1—10 μg/10 cm³ adenină, la 560 nm. Absorbtivitatea molară aparentă a fost estimată a fi 1,1 $dm^3mol^{-1}cm^{-1}$ pentru adenină. Ca sensibilitate, metoda este inferioară metodelor fluorometrice, dar circa de 10 ori mai sensibilă decît metoda care foloseşte reacţia de diazocuplare cu reactivul Brutton-Marshall. Ea este superioară acestor metode în ceea ce priveşte rapiditatea, simplitatea şi reproductibilitatea. La determinarea adeninei, coexistenţa unor baze pirimidinice, cum sînt uracilul sau cistidina sau a nucleotidelor conţinînd adenina cum sînt 5'-adenosintrifosfat (ATP) sau β-nicotinamid-adenin-dinucleotida (NAD) interferează aproape de loc. Aplicarea metodei la determinarea acestor nucleoside sau nucleotide este posibilă după un tratament prealabil adecvat.

FUJITA, Y., MORI, I., KITANO, S., KAWABE, H. şi KAMADA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 7, iul. 1984, p. 1828—1832.

E.B.

Comportarea solvenţilor la extracţia plumbului(II). S-a studiat extracţia plumbului din soluţii de acetat 0,1 m cu un schimbător cationic lichid (Versatic 911), în benzen, toluen sau *n*-hexan. Extracţia cantitativă s-a efectuat în domeniul de *p*H 5,5—6,0. Pentru scoaterea ionului metalic din faza organică s-a utilizat acid azotic 2 m. A fost studiat efectul *p*H-ului, concentraţiei agentului de extracţie, concentraţiei ionului acetat şi timpului de contact la extracţia plumbului. S-a discutat rolul diverşilor diluanţi asupra extracţiei, la diferite valori ale *p*H-ului. Din rezultatele obţinute este derivată compoziţia probabilă a speciilor extrase, $PbR_2 \cdot 2RH$.

RAY, U. S. şi MODAK, S. C., J. Ind. Chem. Soc., **61**, nr. 3, mart. 1984, p. 245—247.

T.S.

Utilizarea compuşilor organici ca agenţi termochimici în analizele spectrale. S-au studiat posibilităţile utilizării de teflon, iodură de tetrametil-, tetraetil- şi tetrabutil-amoniu, bromsuccinimidă, dietilditiocarbamat de sodiu (Na DDTC) şi oxalat de sodiu, ca agenţi termochimici în analiza spectrală. Experienţele au fost efectuate cu arc de curent continuu pe o matrice de C şi de SiO_2, conţinînd diverse elemente adăugate. S-a examinat influenţa acestor compuşi organici asupra evaporării elementelor, împreună cu influenţa lor asupra temperaturilor de anod şi de plasmă, cît şi intensitatea liniilor. Evaluarea rezultatelor arată că prezenţa aditivilor organici influenţează asupra procesului din plasmă şi din cavitatea electrodului. S-a mai studiat NaDDTC, ca aditiv la matricea de Fe_2O_3. S-au determinat temperaturile de anod şi de plasmă, precum şi intensitatea liniilor în prezenţă de NaDDTC şi SiO_2. S-a făcut o încercare de a explica datele obţinute pe baza reacţiilor termochimice şi a temperaturilor de anod şi de plasmă. Pe baza acestor consideraţii s-a elaborat o metodă spectrografică pentru determinarea de As, Bi, Ge, Sb, Sn, Tl, Zn în materiale cu un conţinut ridicat de fier.

DELIISKA, A., PRAVČEVA, CHR. şi DONCEV, I., Acta Chim. Hung., **116**, nr. 3, iul. 1984, p. 235—243.

A.W.

Comportarea carbonaţilor de metale în arcul spectroscopic, 1. Consideraţii preliminare. Rolul instabilităţii carbonaţilor. Au fost studiaţi şapte carbonaţi

de metale cu stabilităţi diferite. S-a lucrat în arc polarizat de curent alternativ, în atmosferă de Ar, pe amestecuri cu pulbere de cărbune cu fracţiunea molară 0,3 de carbonat metalic. Cu cît stabilitatea termică a carbonatului a fost mai mare, cu atît s-au produs în arc cantităţi mai mici de oxizi de carbon determinaţi prin metode analitice de gaze. Carbonaţii mai puţin stabili suferă o simplă descompunere termică, în timp ce în cazul Li_2CO_3 şi $BaCO_3$, pulberea de cărbune are un efect direct reducător. În condiţiile arcului s-a format de asemenea un volum substanţial de CO, în cea mai mare parte conform ecuaţiei $CO_2 + C = 2\,CO$. Din carbonaţii mai puţin stabili s-au format oxizi metalici nestabili, dînd naştere la reacţii de oxidare ulterioare. În cazul multor carbonaţi, s-a putut dovedi şi formarea de carbură (stabilită prin metode analitice de gaze). Pe baza datelor măsurate au putut fi calculate şi urmărite procesele ce au loc în arc, locul lor, adîncimea zonei de reacţie etc. În urma acestor experienţe au fost alese substanţe-model pentru continuarea studiilor.

SZABÓ, Z. L., BERTALAN, É. şi TATÁR, E., Acta Chim. Hung., 116, nr. 3, iul. 1984, p. 193—207.

A.W.

Analiza directă prin spectrometrie de masă a impurităţilor în urme din compuşii organici. Autorii au studiat posibilităţile de determinare directă prin spectrometrie de masă a impurităţilor în urme din compuşii organici utilizînd tizercinmaleiat conţinînd cantităţi de p.p.m. de 3-metoxidifenilamină şi un spectrometru de masă cu focalizare dublă. Ei au examinat utilizarea a două variante ale metodei standardului intern. Drept standard intern a servit în ambele cazuri picul cu numărul de masă corespunzător al PFK (perfluorcherozină), care putea fi măsurat concomitent cu picul analizat. În cazul primei variante, ei au definit o sensibilitate relativă specifică, care poate fi indicată cu certitudine pe baza a mai multor măsurători. Cea de-a doua variantă este o metodă elaborată prin combinarea adiţiei cu standardul intern, care a fost pusă la punct anterior pentru determinări cromatografice de gaze. Ambele metode propuse au fost verificate în domeniul de μg. Aceste metode relative pot fi utilizate cu erori relativ mici şi cu o bună reproductibilitate, în pofida variaţiilor de sensibilitate provenite de la schimbările stării sursei de ioni, în cazul aparatului cu dublă focalizare. Eroarea relativă este de sub 10%, iar dispersia empirică este mai mică de 0,4 μg.

BRLIK, J. şi BALLA, J., Magy. Kém. Lapja, 39, nr. 6, iun. 1984, p. 278—282

A.W.

Utilizarea cromatografiei de gaze pentru controlul producerii etilenei din etanol. Folosirea etanolului ca materie primă pentru obţinerea etilenei poate constitui o perspectivă pentru ţările cu producţii agricole mari şi insuficient petrol. Recent a fost pus la punct un proces de deshidratare catalitică a etanolului în reactoare adiabatice. Controlul analitic al procesului a fost efectuat prin cromatografie de gaze. S-a aplicat aceeaşi metodă analitică pentru instalaţia-pilot şi cea industrială. Au putut fi caracterizate ambele tipuri de efluenţi: gazos-constituit mai ales din etilenă şi lichid — care conţine cantităţi variabile de etanol, acetaldehidă şi eter etilic în apă.

BRÜNING, A., Riv. dei Comb., 38, nr. 6, iun. 1984, p. 184—187.

T.S.

Studiul interacţiunii dintre toxinele de trichotecenă şi faza staţionară de SE-52 în cromatografia gaz-lichid. Nutreţurile infestate cu mucegai pot conţine în general mai multe tipuri de micotoxine, una din grupele importante ale acestora fiind constituită de compuşii cu schelet de trichotecenă. Cu toată concentraţia lor mică, trichotecenele respective accentuează, în urma acţiunii lor sinergetice, efectele dăunătoare ce pot apărea în urma consumului de nutreţuri infestate. În prezentul articol se relatează despre noile rezultate prin cromatografie de gaze obţinute în acest domeniu. Se tratează amănunţit interacţiunile dintre toxinele studiate şi faza staţionară SE-52 folosită, cît şi factorii care exercită o influenţă asupra acestora. Autorii prezintă o relaţie de aproximare elaborată de ei, care face posibilă evaluarea prealabilă a acestor interacţiuni. Constatările lor teoretice autorii le atestă prin exemple, respectiv calcule practice.

TAKÁCS, J., SÁNDOR, G., VÁNYI, A. şi BATA, Á., Magy. Kém. Folyóirat, 90, nr. 6, iun. 1984, p. 241—246.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Solubilitatea hidrogenului în metale platinice. Utilizarea tehnicii de comprimare a hidrogenului la presiuni de zeci de kilobari a permis sinteza hidrurilor manganului, fierului, cobaltului, molibdenului, reniului şi aurului. Lucrarea prezintă rezultatele aplicării acestei tehnici la hidrogenarea metalelor platinice. Datele obţinute au fost utilizate pentru estimarea solubilităţii sale la echilibru, la presiune atmosferică. Proprietatea hidrogenului de a modifica semnificativ rezistenţa electrică a speciilor a servit ca indicator al apariţiei procesului de dizolvare a hidrogenului. În lucrare sînt redate cîteva forme de izoterme rezistenţă electrică — presiune.

ANTONOV, V. E., BELASH, I. T. şi alţii, Platinum Met. Rev., 28, nr. 4, oct. 1984, p. 158—163.

T.S.

Producerea acidului bromhidric cu ajutorul schimbului ionic. S-a pus la punct un procedeu de obţinere a acidului bromhidric, în condiţiile schimbului ionic între o bromură alcalină (KBr) şi un cationit de tip acid tare, în forma H^+. Drept cationiţi s-au folosit Wofatit-KPS şi Katex-S. S-au stabilit următorii parametri: viteza optimă de filtrare a soluţiei de bromură prin stratul de cationit; *p*H-ul soluţiei iniţiale; concentraţia soluţiei iniţiale de bromură. A fost elaborat modelul matematic al procesului, pentru concentraţii iniţiale de KBr cuprinse în intervalul 0,2—0,6 val/l, în care se asigură obţinerea unor randamente de producere a HBr de peste 75%.

ZLATANOVA, M., Him. Ind. (Sofia), nr. 7, iul. 1984, p. 299—301.

G.G.

Cercetarea procesului de oxidare a bromurilor şi de separare a bromului cu ajutorul desorbţiei. Într-o aparatură de laborator, construită special în acest scop, s-a cercetat procesul de oxidare a bromurilor cu ajutorul clorului gazos şi, de asemenea, viteza de desorbţie a bromului cu aer. S-au variat următorii parametri: debitul soluţiei de KBr; concentraţia acestei soluţii; *p*H-ul de lucru; debitul aerului folosit pentru desorbţie. S-a stabilit că reacţia de oxidare este foarte rapidă şi că se poate realiza practic total, în condiţiile alegerii debitului optim de clor. S-a efectuat un bilanţ al procesului, în vederea construirii unui reactor industrial.

MAGIERA, J. şi KEKUŚ, A., Przem. Chem., 63, nr. 6, iun. 1984, p. 320—322

G.G.

Cercetări pentru obţinerea oxizilor de aluminiu de înaltă puritate prin procedee electrochimice. Obţinerea oxidului de aluminiu anhidru. S-au cercetat caracteristicile oxizilor de aluminiu obţinuţi prin dizolvarea electrochimică a aluminiului metalic, urmată de calcinarea produselor de electroliză. Electroliza s-a efectuat la densităţi de curent cuprinse între 200 şi 1000 A/m^2, la o concentraţie a suspensiei de 25,5—41,0 kg Al_2O_3/m^3. S-a stabilit posibilitatea de modificare a proprietăţilor hidroxidului de aluminiu variind parametrii procesului de electroliză. Compoziţia fazică a Al_2O_3 calcinate depinde în cea mai mare măsură de temperatura de calcinare. În domeniul temperaturilor cuprinse între 470 şi 1573 K, se obţin, succesiv, următoare forme cristaline: hidrargilit + baierit + boehmit; boehmit; $\Theta - Al_2O_3$; $\Theta - Al_2O_3 + \alpha\text{-}Al_2O_3$; $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

BOROCH, E., PRZYLUSKI, J., KOLBRECKA, K., ş.a., Przem. Chem. 63, nr. 6, iun. 1984, p. 315—319.

G.G.

SUBSTANȚE PURE

Procedee pentru obținerea de siliciu solar. Pentru transformarea energiei solare în curent electric se folosesc astăzi aproape exclusiv celule solare din siliciu cristalin. La fabricarea pe scară mare a unor asemenea celule se pot realiza randamente de 12—14%. Celulele sînt legate între ele și apoi introduse, gen sandviș, într-o construcție din sticlă, material plastic și folie metalică. Această unitate este desemnată sub numele de modul solar. Cea mai mare parte din cheltuielile pentru obținerea unui modul solar (40—50%) revin obținerii discului de Si. Ca urmare, în ultimii ani s-au efectuat eforturi considerabile în vederea găsirii unor procedee noi pentru fabricarea siliciului solar. Există patru căi pentru obținerea unui siliciu economic: reducerea unor compuși volatili de Si—H—Cl; purificarea siliciului tehnic (98—99%); reducerea unor hexafluorosilicați; reducerea dioxidului de siliciu. Din compararea procedeelor prezentate în articol reiese că reducerea carbotermică a dioxidului de siliciu și purificarea siliciului metalurgic au potențialul cel mai mare în ceea ce privește scăderea cheltuielilor de producție. Rămîne de văzut dacă la producția pe scară industrială se poate realiza puritatea necesară pentru fabricare de celule solare cu un randament de peste 10%. Prin procedeul de obținerea siliciului după procedeul de descompunerea pirolitică a silanului de mare puritate (Fa. Union Carbide), puritatea siliciului nu este o problemă, dar nu s-a confirmat încă economicitatea.

AULICH, H. A., SCHULZE, F.-W. și GRABMAIER, J. G., Chem.-Ing-Tech., 56, nr. 9, sept. 1984, p. 667—673.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

3,5-Dinitro-1-(4-nitrofenil)-4-piridona, un nou și indicat reactiv de protecție pentru amine primare. Recent, autorii au arătat că tratarea 4-piridonei cu o amină primară conduce la o nouă reacție de transformare de ciclu. Astfel, 3,5-dinitro-1-(4-nitrofenil)-4-piridona (DNPY—C_6H_4—NO_2—4) și cantități 1,1 echimoleculare de propilamină în mediu de piridină conduc la 3,5-dinitro-1-propil-4-piridonă și 4-nitroanilină, în cantități aproape cantitative la temperatura camerei. Reacția include atacul nucleofil al aminei în secvență la pozițiile C-2 și C-6 de la 4-piridonă și schimbarea părții de amină în ciclul piridonei. Reacția pare să fie cauzată de diferența de nucleofilicitate între amina introdusă și cea eliberată. De aceea derivați ai 4-piridonei cu un substituent atrăgător de electron în poziția 1 par să fie unii din cei mai buni reactivi de protecție pentru amine primare. În articol, autorii propun 3,5-dinitro-4-piridona ca un nou reactiv pentru blocarea funcției amino, deoarece 4-piridona reacționează cu ușurință în condiții blînde. Au fost preparați o serie de derivați cristalini ai unor L-amino-acizi modificați cu 3,5-dinitro-4-piridonă (DNPY-L-amino-acizi), care, după purificare prin recristalizare, au fost caracterizați prin date spectrale (spectre ^1H—RMN, IR și UV). Pentru îndepărătea grupei DNPY din L-amino-acidul modificat s-a folosit un reactiv de deblocare mai nucleofil decît L-amino-acidul corespunzător. Se conclude că modificarea DNPY este foarte folositoare pentru amino-protejarea amino-acizilor.

MATSUMURA, E., KOBAYASHI, H., NISHIKAWA, T., ARIGA, M. TOHDA, Y. și KAWASHIMA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 7, iul. 1984, p. 1961—1965.

E.B.

Procedură practică pentru reducerea chemoselectivă a esterilor de către borohidrură de sodiu. Influența unui mic adaos de metanol. Este descrisă reducerea practică și selectivă a esterilor și lactonelor cu borohidrură de sodiu ($NaBH_4$) în solvent mixt de *t*-butanol (*t*-BuOH)-metanol (MeOH) și de tetrahidrofuran (THF)-MeOH. S-a constatat că adăugarea de MeOH la amestecul refluxant de $NaBH_4$ și esteri sau lactone în *t*-BuOH sau THF permite reducerea esterilor carboxilici sau lactonelor la alcoolii sau diolii corespunzători, cu randamente foarte bune. Metoda permite reducerea selectivă a esterilor și în prezența altor grupe reductibile. Avantajele metodei sînt disponibilitatea și manipularea cu ușurință a reactivilor ($NaBH_4$, *t*-BuOH, THF, MeOH) cît și ușurința la lucru din cauza punctelor de fierbere joase ale solvenților.

SOAI, K., OYAMADA, H., TAKASE, M. și OOKAWA, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 7, iul. 1984, p. 1948—1953.

E.B.

Separarea acizilor sulfonici aromatici prin extracție lichid-lichid. S-a cercetat extracția acizilor sulfonici aromatici, folosind drept agent de extracție tri-*n*-octilamină dizolvată în xilen. S-a constatat o importantă variație a gradului de selectivitate a procesului, în funcție de numărul de grupe sulfonice legate în structura acidului aromatic corespunzător. Astfel, coeficientul de selectivitate în cazul separării 1-antrachinonei din acidul 2-antrachinon-sulfonic are valoarea de 6,3, în timp ce valoarea aceluiași coeficient devine nefavorabilă ($\approx$1) în cazul separării 1-antracenului din acidul 2-antracensulfonic sau a 1-naftalinei din acidul 2-naftalensulfonic.

KROUPA, J. și ČERNY, O., Chem. Prům., 34/59, nr. 7, iul. 1984, p. 353—356.

G.G.

Fotoclorurarea tetracloretilenei. S-a cercetat în faza de laborator procesul de clorurare chimică a tetracloretilenei, în vederea obținerii hexacloretanului. Clorurarea s-a făcut în fază lichidă, cu clor gazos uscat. Reacția fotochimică s-a inițiat cu ajutorul unei lămpi de cuarț. Procesul s-a efectuat în flux continuu, în aparatură de sticlă, la temperaturi de 278—363 K, rezultatele optime fiind obținute la 318 K. Au fost trasate diagramele care exprimă variația randamentului procesului de clorurare în funcție de parametrii procesului (temperatură, debitul de clor, natura solventului pentru tetracloretilenă). S-au obținut randamente de peste 85%.

PERKOWSKI, J., Przem. Chem., 63, nr. 6, iun. 1984, p. 306—309.

G.G.

Oxiclorurarea directă a etilenei la clorură de vinil. Se face o trecere în revistă a informațiilor existente cu privire la oxiclorurarea etanului și etilenei pentru producerea monomerului clorură de vinil. Analiza literaturii pertinente privitoare la oxiclorurarea etilenei relevă următoarele: reacția este efectuată normal în domeniul de temperatură 210—350°C și la presiuni de peste 15 atm; temperaturi de peste 325°C conduc la creșterea formării produselor secundare și la produse cu nivel înalt de clor substituit; limitele reacției sînt căldura înaltă de reacție, dificultățile de control al temperaturii, inactivarea catalizatorului prin sublimarea clorurii de cupru (II) (cel mai comun catalizator) și oxidarea apreciabilă la CO și CO_2. Cîteva patente menționează utilizarea catalizatorilor în fază lichidă cum sînt clorura de cupru (II) și de potasiu și compuși ai pămînturilor rare, impregnați într-un suport poros inert. Există studii recente asupra efectelor transferului de masă în catalizatori în fază lichidă. Rolul distribuției componentelor active din suport și încărcarea optimă cu lichid pentru producerea structurii poroase nu sînt tratate. De asemenea nu sînt elucidate complet mecanismele și cinetica acestor reacții.

MALLIKARJUNAN, M. M. și HUSSAIN, Z., J. Scient. Ind. Res., 43, nr. 2, febr. 1984, p. 94—97.

T.S.

Acidul izonicotinic: proprietăți și metode analitice. Acizii nicotinic și izonicotinic se sintetizează prin oxidarea 3- și 4-picolinelor. Acidul izonicotinic se obține, de asemenea, prin reacția dintre piridină cu zinc și clorformiat de etil. Oxidarea catalitică a 4-metilpiridinei cu ajutorul ozonului în acid sulfuric are loc utilizînd drept catalizator sulfatul de mangan. Spectrul de absorbție în ultraviolet

prezintă un maxim şi un minim la aceeaşi lungime de undă atît în mediu acid cît şi în cel neutru: absorbţia spectrală în domeniul alcalin este neregulată avînd loc o instabilitate. Acidul izonicotinic poate fi redus catalitic la γ-picolină cu zinc în mediu de acid acetic. Reducerea acidului izonicotinic la catozi metalici diferiţi conduce la aldehide ramificate sau neramificate cu formare simultană de amoniac, reacţie care se testează prin formarea de 2,4-dinitrofenilhidrazone. Rezultatele cineticii reacţiilor de decarboxilare la o temperatură cuprinsă între 250 şi 310°C demonstrează ca acidul izonicotinic este mai stabil decît izomerul său. Acest acid este fotorezistent la procesul de decarboxilare prin transfer de electroni atît în prezenţa cît şi în absenţa fierului trivalent şi a cuprului bivalent. Se propun cîteva metode analitice pentru separarea şi/sau determinarea acidului izonicotinic: tehnica schimbătorilor de ioni, evaporare, electroforeză (pentru separare) şi metode cromatografice şi spectrofotometrice (pentru determinare).

GUZMAN, M., TRONCOSO, A. M., GUILLÉN, R. şi BENITEZ M., Boll. Chim. Farm., 123, nr. 5, mai 1984, p. 200—209.

M.M.

Sinteza unor benzodiazepine substituite ca posibile medicamente sedative. Sînt sintetizate 2,3-ciclopentan-3,4-dihidro-4-spirociclopentan-1,5-benzo diazepine substituite în poziţia 5, în două etape: condensarea *o*-feniletilendiaminei cu cetonă în alcool rezultînd 2,3-ciclopentan-5H-3,4-dihidro-4-spirociclopentan-5H-3,4-dihidro-4-spirociclopentan-1,5-benzodiazepine care, prin tratare cu dibromalcan şi în continuare cu o amină secundară, conduc la produsul dorit. Analizîndu-se noua serie de 2,3-ciclopentan-3,4-dihidro-4-spirociclopentan-1,5-benzodiazepine substituite în poziţia 5 cu o grupare β-N-heterocicloetil sau γ-N-heterociclo-*n*-propil din punctul de vedere al relaţiei dintre structură şi activitate se constată că substituţia la poziţia 5 prin gruparea β-N-heterocicloetil determină o mai bună inhibiţie a succinatdehidrogenazei decît substituţia cu gruparea γ-heterociclo-*n*-propilică. Între variatele substituţii la poziţia β a 2,3-ciclopentan-5-(β-N-heterocicloetil)-3,4-dihidro-4-spirociclopentan-1,5-benzodiazepinei, pirolidina este cea mai eficace, urmată de morfolină şi piperidină, dar substituţia grupării metil la poziţia *orto* a părţii piperidinice s-a constatat că modifică inhibiţia succinatdehidrogenazei. S-a constatat, de asemenea, că substituţia variată la poziţiile β şi γ ale catenei laterale ataşate la poziţia 5 a 2,3-ciclopentan-5-(β-N-heterocicloetil / γ-N-heterociclo-*n*-propil)3,4-dihidro-4-spirociclopentan-1,5-benzodiazepinei influenţează activitatea anticonvulsivantă testată biologic.

DHASMANA, A. ş.a., Arzneim-Forsch./Drug Res., 34 (II), nr. 9, sept. 1984, p. 943—945.

M.M.

Lantanide divalente în sinteze organice. Este descrisă chimia lantanidelor divalente, în special cea a europiului, samariului şi yterbiului, legată de noile aplicaţii în sinteza diferiţilor compuşi organici. Sînt sumarizate metodele de preparare şi păstrare a compuşilor anorganici divalenţi utilizaţi în aceste scopuri. Sinteza unui mare număr de organolantanide este facilitată de marea capacitate coordinativă a elementelor din grupa pămînturilor rare şi prin participarea orbitalilor *f* în formarea legăturilor σ şi π. Derivaţii organometalici preparaţi din iodură de metil sau de fenil şi Eu, Sm, Yb pot conduce la reacţii de tip Grignard. Iodurile divalente de Sm şi Yb iau parte la reacţiile de dezoxigenare şi de reducere a dublelor legături conjugate, acţionînd ca agenţi reducători puternici; de asemenea acţionează ca agenţi de cuplare în reacţiile de alchilare a aldehidelor şi cetonelor cu halogenuri organice. Soluţiile amoniacale de Yb sînt foarte efective în reducerea α,β-cetonelor nesaturate.

LAKSHMY, K. V. şi TRIVEDI, G. K., J. Scient. Ind. Res., 43, nr. 4, apr. 1984, p. 200—205.

T.S.

Polimerizarea în cristale lichide, 17. Efectul substituenţilor moi ai catenei laterale mezogene asupra proprietăţilor polimerilor mezogeni. Autorii au preparat nouă monomeri făcînd parte din grupa compuşilor de esteri fenilici ai acidului acriloiloxibenzoic avînd formula generală $CH_2 = CH-COO-X(C_6H_4)-COO.C_6H_4)R$, în care X: $-(CH_2)_2O-$; $-(CH_2)_6O-$; iar R: $-OCH_3$, $-O(CH_2)_4H$. S-au preparat polimeri din toţi aceşti monomeri. Polimerii au fost studiaţi prin microscopie în lumină polarizată, DSC şi prin spectroscopie cu relaxare mecanică. Curbele ce reprezintă temperaturile de transformare a polimerilor în funcţie de distanţier, respectiv de lungimea substituentului *p*-alcoxi, sînt funcţii monotone tinzînd la o valoare limită. Starea nematică a fost găsită numai în cazul polimerilor de *p*-butoxifenil-*p*'-acriloiloxi-etoxi-benzoat (BFAEB) şi *p*-butoxifenil-*p*-acriloiloxi-hexiloxi-benzoat (BFAHB). Identificarea fazelor la ceilalţi polimeri va fi prezentată într-o publicaţie viitoare.

HORVÁTH, J., NYITRAI, K., CSER, F. şi HARDY, GY., Magy. Kém. Folyóirat, 90, nr. 6, iun. 1984, p. 270—280.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Hidrodinamica reactoarelor cu pat fix cu fluxuri echicurente spre exterior. Reactoarele cu pat fix cu fluxuri echicurente spre exterior ale celor două faze fluide (uzual un gaz şi un lichid) sînt folosite industrial în procese catalitice care necesită un raport mare între viteza de curgere a lichidului şi cea a gazului sau o durată mare de şedere a lichidului. În lucrare a fost examinată, printr-o metodă de injectare de trasor, hidrodinamica unui lichid într-un reactor cu umplutura formată din cilindrii de sticlă. Ca fluide s-au folosit aer şi apă, cu viteze de flux variind în limite largi, astfel încît să fie acoperite cele trei regimuri hidrodinamice fundamentale (curgere cu bule, curgere cu dopuri şi curgere cu pulverizare). Trasorul folosit a fost KCl. Curbele de răspuns au fost analizate cu un conductimetru continuu. Ele au fost interpretate cu două modele: modelul de dispersie cu piston (PD), cu un parametru, şi modelul de schimbare de piston (PE), cu doi parametrii. Rezultatele obţinute au arătat că modelul simplu PD nu este suficient pentru a descrie hidrodinamica lichidului, din care cauză s-a folosit modelul PE, care dă rezultate mai bune. El este, însă, influenţat puternic de regimul hidrodinamic în reactor.

SICARDI, S., BALDI, G., SPECCHIA, V. şi MAZZARINO, I., Ing. Chim. Ital., 20, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 66—69.

E.B.

Un proces de acoperire într-un pat mobil: un model matematic. Articolul prezintă un studiu al factorilor care influenţează populărea cu particule şi distribuţia mărimilor într-un proces de acoperire într-un pat mobil. Modelul matematic prezentat se bazează pe balanţa populării cu particule în condiţii nestaţionare. Se face ipoteza următoarelor condiţii iniţiale: perfecta amestecare a particulelor, neglijabilă sfărîmare a particulelor, volumul solidelor din reactor independent de timp şi de distribuţia mărimii particulelor, compoziţia constantă la alimentare. (Nici un fenomen de segregare la descărcare nu a fost luat în considerare). Scopul studiului a fost evaluarea vitezei fluxului de alimentare necesară pentru menţinerea constantă a suprafeţei totale a patului şi deci menţinerea constantă a vitezei de acoperire.

BERRUTI, R., ROVERO, G. şi PICCININI, N., Ing. Chim. Ital., 20, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 51—59.

E.B.

Analiza termică a unor fermentatoare anaerobe. Fermentarea anaerobă este o cale atractivă, în continuă dezvoltare, pentru îndepărtarea deşeurilor industriale şi agricole, permiţînd o mai bună cunoaştere a fenomenelor. Tehnologia biogazului poate atinge întreagă maturitate dacă se pot rezolva anumite probleme legate de utilizarea energiei produse (sub formă de metan) pe loc, cît şi unele chestiuni tehnico-economice rămase încă deschise. În orice caz trebuie stabilită şi discutată o balanţă de energie înainte de a se trece la construirea instalaţiei. Problemele de inginerie şi economice sînt legate de alegerea celei mai

favorabile instalaţii în ceea ce priveşte materialele de construcţie, amplasarea, modul de funcţionare etc. Dintre problemele de inginerie, atenţie specială trebuie acordată balanţei termice a unei unităţi de fermentare, deoarece ea este strîns legată de comportarea biochimică şi, deci, de producerea de energie netă, respectiv de economicitatea de funcţionare a întregii instalaţii. Articolul se ocupă cu balanţa termică a unui fermentator anaerob. Cel mai important rezultat al investigaţiilor asupra balanţei termice în fermentator anaerob pentru producerea de energie este că s-a arătat că temperatura ambiantă din exterior, T_a, nu influenţează temperatura optimă de lucru din fermentator, $T_i^{(opt)}$. A fost stabilită o funcţie de modulare a temperaturii de fermentare, $[f(T_i)]$, caracteristică pentru orice substrat supus fermentării. Această funcţie permite evaluarea producţiei de biogaz pentru orice T_i dacă se cunoaşte producţia la o temperatură dată. De asemenea se prezintă o expresie analitică pentru N_p (producerea de energie netă pe unitate de timp) în funcţie de T_i care permite determinarea temperaturii optime de lucru, $T_i^{(opt)}$ Numai din punctul de vedere al energiei este preferabil $T_i^{(opt)}$ ca să fie cît mai mic. Dacă instalaţia este folosită pentru purificare şi pentru producere de energie, $T_i^{(opt)}$ trebuie astfel ales încît concentraţia substanţelor organice să fie în limite legale. Sînt prezentate şi analizate exemple numerice ale parametriilor pentru un fermentator cilindric tipic.

RUGGERI, B., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 477—483.

E.B.

Noi dezvoltări cu privire la adsorbţia prin schimbare de presiune. Instalaţii de adsorbţie prin schimbare de presiune sînt folosite în număr mare pentru separarea selectivă şi obţinerea de gaze din amestecuri precum şi pentru purificare de gaze. Eficacitatea procedeelor existente a fost îmbunătăţită prin dezvoltări în continuare în cadrul agenţilor de adsorbţie şi optimizări la conducerea proceselor. Procedeele de adsorbţie prin schimbare de presiune se bazează pe patru etape, care pot fi legate diferit între ele: adsorbţia la presiune ridicată; scăderea presiunii în echicurent, respectiv contracurent; spălarea gazului de producţie la presiune scăzută; ridicarea presiunii cu gaz brut, respectiv gaz de producţie. Pe cînd pînă în prezent au fost dezvoltate preponderent procese la care gazul de producţie este obţinut în timpul etapei de adsorbţie, acum stau la dispoziţie procedee prin care se obţin gaze, chiar de mare puritate, în timpul etapei de desorbţie. Adecvarea unui adsorbant pentru o problemă de separare este impusă de bune proprietăţi atît adsorbtive cît şi desorbtive. Diferiţi cărbuni activi şi diferite site moleculare pe bază de carbon manifestă avantaje faţă de zeoliţi la separări de gaze ce conţin CH_4 sau CO_2, ceea ce este valabil şi pentru gaze cu conţinut de hidrogen, cum sînt gazele reziduale NO de la fabricarea acidului azotic. Un alt exemplu îl prezintă ozonul, care poate fi adsorbit pe gel de silice şi zeoliţi şi obţinut în stare îmbogăţită la presiune mai mică.

RICHTER, E., HARDER, K.-B., KNOBLAUCH, K. şi JÜNTGEN, H., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 9, sept. 1984, p. 684—691.

E.B.

Model pentru cristalizarea discontinuă în masă şi aplicarea lui la scară superioară. În industria chimică, farmaceutică, precum şi în cea alimentară se utilizează reactoare cu agitare, discontinue acolo unde debite relativ scăzute, calităţi speciale ale produselor sau probleme tehnice exclud un mod de lucru continuu. Un alt domeniu larg de aplicare a reactoarelor cu agitare, discontinue, îl reprezintă stabilirea de parametrii cinetici cu aparate de laborator sau pilot în vederea trecerii la aparate la scară superioară. Spre deosebire de măsurătorile continue, testele discontinue pentru stabilirea de parametri cinetici pot fi efectuate relativ simplu, dacă stă la dispoziţie un model adecvat. În articol este prezentat un model de aparatură pentru un cristalizor cu amestecare ideală, discontinuu, care este adecvat pentru determinarea de parametrii şi este în concordanţă cu concepţiile modelare pentru cascade continue de cristalizoare în vederea trecerii la scară superioară de aparatură. Este explicat modul de lucru discontinuu şi prezentate constantele cinetice pentru sistemul KCl-soluţie-mamă. Pentru verificarea aplicabilităţii la scară superioară a cineticii obţinute au fost efectuate calcule pentru stabilirea granulaţiei medii a produsului într-o instalaţie-pilot cu şase trepte şi o instalaţie industrială cu opt trepte. Valorile obţinute au fost în bună concordanţă cu valorile măsurate. (La instalaţia-pilot, eroarea relativă medie a fost $\pm$ 7,6%, iar la cea industrială, circa 16%, pentru granulaţiile medii calculate şi cele măsurate.

WINTER, K., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 9, sept. 1984, p. 378—381.

E.B.

Disponibilitatea unui sistem de pompe. În articol se prezintă o tehnică simplă şi practică pentru determinarea unui sistem de pompe, cu cea mai bună echilibrare între disponibilitate, costuri şi producţia instalaţiei. Rezultatele sînt prezentate în formă grafică pentru ca proiectantul să poată alege sistemul de pompe cel mai util pentru aplicare, ţinînd seamă că alegerea unui sistem în locul altuia include diferenţe la costuri de investiţii, întreţinere şi funcţionare.

ANATRA, U. şi PICCININI, N., Ing. Chim. Ital., 20, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 47—50.

E.B.

Distilare în condiţii de menajare prin evaporatoare cu strat subţire şi cu traseul scurt. Instalaţiile de evaporare cu strat subţire şi cu traseul scurt sînt deosebit de indicate pentru tratarea produselor sensibile termic, cu masă moleculară mare şi viscozitate ridicată, datorită următoarelor caracteristici: este posibilă o distilare în condiţii de menajare prin temperaturi de fierbere coborîte din cauza producerii unui vid de pînă la 10^{-4} mbar; se evită cracarea termică, polimerizarea sau transformările şi prin timpul de şedere scurt în zona de evaporare; posibilităţi de construcţie a unor instalaţii micro-pilot din sticlă sau combinaţii de sticlă-metal; posibilităţi de standardizare a aparaturii respective de construcţie a unor instalaţii experimentale speciale, în funcţie de natura problemei. Dintre domeniile de utilizare a distilărilor în condiţii de menajare se amintesc în articol: industria de uleiuri şi grăsimi, industria chimică, industria petrochimică, de fibre sintetice, farmaceutică, alimentară.

FISCHER, W. G. şi KOENEN, H. E., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 110 (80), nr. 11/12, 26 iul. 1984, p. 311—315.

A.W.

Procedee optime de recuperare pentru solvenţi din aerul evacuat. Drept procedee de recuperare pentru solvenţi din aerul evacuat pot veni în consideraţie condensarea cu şi fără recircularea gazelor, absorbţia prin spălare fizică şi adsorbţia cu desorbţia cu ajutorul aburului sau al unui gaz inert. Alegerea procedeului optim depinde de fiecare dată de cazul concret, respectiv, dar o examinare comparativă scoate în evidenţă adesea un avantaj prezentat de procedeul prin condensare, în cazul instalaţiilor noi, în timp ce la reechiparea instalaţiilor existente sînt de preferat procedeele prin adsorbţie. Procedeele prin adsorbţie sînt economice pentru recuperări numai în cazuri speciale.

SCHOENMAKERS, H., Chem. Ind., 107 (XXXVI), nr. 7, iul. 1984, p. 420—422.

A.W.

Spălarea substanţelor solide cu readucerea continuă în suspensie. Spălarea turtelor de filtrare constînd din substanţe solide fin dispersе şi compresibile se realizează prin amestecări repetate ale turtei cu lichidul de spălare, urmate de fiecare dată de separări prin filtrare. Aceste operaţii consumă timp îndelungat, sînt costisitoare şi necesită unele aparate. Un procedeu nou se bazează pe efectuarea procesului de spălare într-un filtru dinamic, cu rea-

duceri continue în suspensie ale suspensiei îngroşate. În articol se dau metode de calcul, rezultate experimentale şi aspecte economice.

KABALA, J., Chem. Ind., 107 (XXXVI), nr. 7, iul. 1984, p. 407—408.

A.W.

Progrese ale separării centrifugale în biotehnologie. La prelucrarea biochimică, separarea celulelor este în mod normal prima treaptă după fermentaţie. Separatorul, introdus încă de la sfîrşitul secolului trecut, mai prezintă şi azi un potenţial de îmbunătăţire. Articolul oferă o privire de ansamblu asupra stadiului separării prin centrifugare, în comparaţie şi cu alte procedee alternative şi prezintă tendinţele de dezvoltare. Se arată avantajele rezultate dintr-o prelucrare ulterioară integrată. Capacitatea de producţie a separatorului şi performanţele de separare pot fi influenţate de o serie de parametri. Fiecare domeniu este studiat în mod intens, printre altele şi în laboratorul autorului, unde a fost dată în folosinţă de curînd o instalaţie experimentală mai mare, pentru lucrări de ridicare la scară superioară.

ROSÉN, C.-G., Chem. Ind., 107 (XXXVI), nr. 7, iul. 1984, p. 409—412.

A.W.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Topituri de metale alcaline ca medii de reacţie pentru hidrogenarea cărbunilor. Huila suspendată în sodiu lichid reacţionează la 450—550°C cu hidrogenul, cu formare de metan. Presiunea parţială a metanului gazos deasupra topiturii de metal în echilibru chimic cu carbonul depinde de cantitatea de cărbune utilizată şi de suprafaţa acestuia. O variaţie a presiunii parţiale a hidrogenului în domeniul de sub 0,05 bar nu manifestă nici un efect asupra formării de metan. Reacţia este posibilă şi în alte metale alcaline.

BORGSTEDT, H. U. şi KONYS, J., Chem. Ind., 107 (XXXVI), nr. 7, iul. 1984, p. 404—406.

A.W.

Procesul de fabricare a hidroxidului de sodiu şi acidului azotic din azotat de sodiu scindat termochimic. Este descris un nou proces de fabricare a hidroxidului de sodiu şi acidului azotic prin scindarea, pe cale termochimică, a azotatului de sodiu. Procesul este compus din trei reacţii chimice: scindarea azotatului de sodiu cu oxid de fier (III); hidroliza feratului de sodiu format; absorbţia dioxidului de sodiu în apă. Reacţia globală este: $NaNO_3 + H_2O \rightarrow NaOH + HNO_3$. Prin urmare, în procesul propus nu se degajă gaze în atmoferă şi nu rezultă subproduse nedorite. Soluţia apoasă de hidroxid de sodiu are o concentraţie adecvată pentru industrie. În plus, materiile prime sînt numai $NaNO_3$ şi H_2O, deci foarte disponibile. În studiu au fost urmărite două obiective: caracterizarea şi verificarea experimentală a reacţiilor privind procesul propus; stabilirea schemei tehnologice pentru materiale şi căldură pentru estimarea necesarului total de căldură la fabricarea hidroxidului de sodiu şi acidului azotic prin acest proces termochimic.

TAKEUCHI, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 8, aug. 1984, p. 2238—2242.

E.B.

Utilizarea anozilor din titan activat în electroliza NaCl cu catod de mercur. Într-o instalaţie-pilot s-a verificat folosirea anozilor neconsumabili din titan metalic în electroliza soluţiei de NaCl pe catod de mercur. Activarea anozilor s-a făcut prin tratare cu soluţii de clorură de ruteniu, clorură de titan ş.a., prin imersie, spriţuire sau depunere electrostatică, urmate de tratament termic. Pe suprafaţa titanului metalic se depune un strat de RuO_2 sau TiO_2. Verificarea anozilor în condiţiile electrolizei tehnice a NaCl a confirmat caracteristicile corespunzătoare ale electrozilor nedestructibili activaţi.

LOUČKA, T. şi PAPEZ, S., Chem. Prům., 34 (59), nr. 7, iul. 1984, p. 345—347.

G.G.

Valorificarea gazelor reziduale din procesul de sinteză a amoniacului. S-a cercetat posibilitatea îmbunătăţirii indicatorilor energetici din procesul de producţie a amoniacului, prin valorificarea componentelor valoroase din gazele de coş. A fost elaborată o nouă tehnologie, bazată pe separarea fracţionată a componentelor gazoase în coloane, la temperaturi scăzute (93 K), procedeu care permite separarea hidrogenului, metanului şi argonului. Se dă bilanţul energetic al procesului, din care rezultă economicitatea acestuia.

RETERSKA, Z. şi SIEJA, E., Przem. Chem., 63, nr. 7, iul. 1984, p. 354—356.

G.G.

Valorificarea complexă a gazelor cu conţinut de fluor. Se prezintă căile de valorificare a fluorului din gazele-deşeu rezultate din prelucrarea fosforitelor în industria îngrăşămintelor chimice. În prezent, gradul de valorificare a fluorului în uzinele de îngrăşăminte chimice din R. P. Bulgaria este de circa 6,25 kg fluor/1 t P_2O_5, existînd posibilităţi de creştere considerabilă a gradului de recuperare. În urma captării şi recuperării fluorului, au fost puse la punct următoarele tehnologii, care se aplică în industrie: producerea fluorurii de amoniu, concomitentă cu obţinerea de SiO_2; obţinerea fluorurii de aluminiu; obţinerea criolitei.

* * * — Him. Ind. (Sofia), nr. 8, aug. 1984, p. 347—348.

G.G.

Absorbţia HF şi SiF_4 din gazele-deşeu din producţia superfosfatului. În producţia îngrăşămintelor chimice de tipul superfosfatului rezultă gaze reziduale cu un conţinut însemnat de compuşi fluoruraţi, în special SiF_4. Se prezintă rezultatele cercetărilor privind absorbţia fluorului într-un absorber de un tip nou. Instalaţia s-a dovedit deosebit de eficientă în următoarele condiţii de lucru optime: viteza maximă a gazelor în absorber — 4 m/s; temperatura maximă a agentului de absorbţie — 63C; concentraţia maximă a H_2SiF_6 format — 18% greutate.

SÀCRA, T., CHOCHOLOUS, J., ČERNY, R. şi SAHAJ, M., Chem. Prům., 34/59, nr. 8, aug. 1984, p. 437—440.

G.G.

Valorificarea materiilor prime nebauxitice din R. P. Bulgaria. Se prezintă principalele direcţii ale cercetărilor efectuate în R. P. Bulgaria în vederea valorificării complexe a materiilor prime nebauxitice, precum şi stadiul de industrializare a tehnologiilor elaborate. În prezent, se aplică în industrie procedeul cu H_2SO_4 în vederea obţinerii sulfatului de aluminiu din caoline. Procedeul bazat pe sintetizare se aplică pentru valorificarea alumosilicaţilor alcalini, cu un conţinut ridicat de K_2O şi Na_2O. Sînt în curs de verificare alte procedee de valorificare complexă a argilelor.

* * * — Him. Ind. (Sofia), nr. 8, aug. 1984, p. 347—348.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Controlul producţiei coloranţilor cu ajutorul programării automate. S-a aplicat un sistem de programare automată în producţia de coloranţi. Programarea s-a aplicat pentru urmărirea procesului discontinuu de fabricare a acidului dinitrostilbendisulfonic. Se prezintă schema de automatizare şi schema pe aparate a procesului, cu locurile de montare a aparaturii de automatizare. Aplicarea automatizării a avut drept consecinţă creşterea producţiei de colorant şi îmbunătăţirea calităţii produsului.

NEMEČEK, Z. şi DOSOUDIL, M., Chem. Prům., 34/59, nr. 7, iul. 1984, p. 363—366.

G.G.

LACURI ŞI VOPSELE

Influenţa vopselelor antiderapante. Alunecarea persoanelor pe scări, podele etc. prezintă dese cauze de accidente, pericol care este mult mai mare la ume-

zeală şi murdării. În cazul unor asemenea situaţii critice se folosesc vopsele antiderapante pentru mărirea securităţii. Spre deosebire de vopselele neantiderapante, acestea conţin nisip de cuarţ pentru mărirea asperităţii suprafeţei. Există numeroase nelămuriri cu privire la acţiunea propriu-zisă a acestor vopsele speciale. De aceea în lucrarea autorilor este cercetată influenţa unor factori determinanţi, cum sînt forţa normală, viteza de alunecare, grosimea stratului, conţinutul de curaţ, granulaţia nisipului de cuarţ şi diferite situaţii de suprafaţă, asupra rezistenţei la alunecare.

MAIER, G. şi GÖDEKE, J., Farbe Lack, 90, nr. 10, oct. 1984, p. 831—834.
E.B.

Tratamentul de suprafaţă al albului de titan cu dioxid de titan, dioxid de siliciu şi trioxid de aluminiu. În vederea îmbunătăţirii caracteristicilor pigmentului alb de titan de tip rutil, s-a cercetat efectul tratării superficiale a particulelor de pigment cu TiO_2, SiO_2 şi Al_2O_3. Soluţia folosită pentru tratamentul de suprafaţă s-a preparat dintr-un amestec de sulfat de titanil, silicat de sodiu, sulfat de aluminiu, hidroxid de sodiu, hexametafosfat de sodiu şi monoetanolamină. Suspensia de TiO_2 rutil s-a tratat cu soluţia menţionată s-a filtrat şi s-a uscat la 120°C. S-a constatat o creştere a gradului de alb şi o considerabilă scădere a fotoreactivităţii pigmentului.

MRÁZ, L., LOVECEK, K., SEVCUJOVA, M. şi SKOPALIKOVA, Z., Chem. Prum., 34/59, nr. 8, aug. 1984, p. 414—417.
G.G.

Influenţa diferitelor procedee de granulare umedă asupra caracteristicilor tehnologice ale granulatelor şi comprimatelor. Se compară trei metode diferite de granulare umedă (tradiţională, granulare de viteză, granulare în strat fluidizat) şi două procedee de uscare a granulelor (static sau în strat fluidizat) utilizate în procesul de fabricaţie a comprimatelor. Sînt investigate procedee diferite avînd în vedere cele mai importante caracteristici tehnologice ale granulatelor (densitate, mărimea particulei, porozitate şi zona de suprafaţă) şi cele ale comprimatelor (duritate, friabilitate, timp de dezagregare, zona de suprafaţă). În vederea studierii existenţei corelaţiilor între parametrii tehnologici a fost utilizată analiza statistică. Pentru evaluarea procedeului de granulare se utilizează o formulă de fabricaţie placebo conţinînd: lactoză, amidon de porumb, polivinilpirolidonă, E 102 (tartrazină titru 85%), stearat de magneziu. Se constată că diferitele caracteristici tehnologice ale granulatelor şi ale comprimatelor corespunzătoare sînt influenţate de metodele de granulare şi uscare alese. Granularea tradiţională în mişcare lentă şi uscare în formă statică conduce la o distribuţie granulometrică mai curînd omogenă, în timp ce granularea rapidă (Diosna) urmată de uscare în strat fluidizat furnizează granule cu densitate mare puţin dure şi mai puţin friabile; acest mod de granulare urmat de uscare în formă statică conferă granulatelor un indice scăzut de comprimabilitate şi comprimatelor o porozitate redusă.

CRIMELLA, T., ş.a., Boll. Chim. Farm., 123, nr. 5, mai 1984, p. 210—222
M.M.

PETROL. PETROCHIMIE

Experienţe dobîndite la o instalaţie de cuptoare a unei distilării de ţiţei, cu considerente speciale pentru condiţiile hidrodinamice în sistemele de ţevi. În anul 1984 a fost pusă în funcţiune la VEB Hydierwerk Zeitz (R.D.G.) o instalaţie de distilare, formată dintr-o parte atmosferică şi o parte în vid, cu un debit de 3 mil. t/a ţiţei. Instalaţia de cuptoare aferentă, formată din trei cuptoare tubulare şi un cazan recuperator, a fost proiectată şi livrată de VEB Schwermaschinenbau „Karl Liebknecht" din Magdeburg. În articol este prezentată această instalaţie şi sînt discutate cele mai importante experienţe dobîndite în timpul funcţionării pînă în prezent. De asemenea se atrage atenţia asupra unor modificări efectuate şi asupra unor măsuri de reconstrucţie luate în acest timp. Sînt prezentate rezultatele unor cercetări cu privire la situaţiile de faze şi de curgere în sistemele de ţevi.

KIRMES, D., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 9, sept. 1984, p. 363—368,400
E.B.

COROZIUNE

Reacţii electrochimice de coroziune pe plăci de oţel acoperite prin electroforeză. Au fost cercetate mai multe acoperiri pigmentate şi nepigmentate pe plăci de oţel curate şi fosfatate. Plăcile au fost apoi testate industrial ca anticorosive. Scopul studiului autorilor a fost testarea diferitelor procedee de testare care să permită o eventuală indicare cu privire la etapele reacţiilor de coroziune care să conducă la stricăciuni prin coroziune. Ca exemplu este prezentată spectroscopia de impendanţă şi rezultatele obţinute prin acest procedeu. La început sînt indicate concepţiile cu privire la reacţiile electrochimice de coroziune pe electrozi acoperiţi, aşa cum sînt indicate în literatură. În continuare se explică, pe exemplul unui lac anodic alb, neatacat, cu pigmenţi inerţi, ce informaţii poate da spectroscopia de impedanţă în legătură cu măsurarea potenţialului de coroziune liber asupra reacţiilor de coroziune. Din spectrele de impedanţă determinate rezultă că există o dependenţă variabilă între potenţialul de coroziune liber şi rezistenţa R determinată cu ajutorul diametrului semicercului curbei locurilor. Pentru a se putea trage concluzii asupra diferitelor etape ale reacţiilor de coroziune sub acoperiri, trebuie ca rezistenţa R şi capacitatea C să fie atribuite acoperirii şi nu stratului dublu electrochimic.

SIEDLAREK, W., MADER, W. şi FISCHER, F., Farbe Lack, 90, nr. 10, oct. 1984, p. 824—831.
E.B.

POLUARE. APE REZIDUALE

Valorificarea apelor reziduale din producţia pigmenţilor anorganici. Producţia dioxidului de titan pigment prin procedeul cu H_2SO_4 este legată de obţinerea unor cantităţi considerabile de ape reziduale acide. În vederea valorificării substanţelor conţinute în ape, cît şi din considerente legate de protecţia mediului înconjurător, a fost elaborată o nouă schemă tehnologică pentru tratarea apelor, acestea fiind dirijate de la început pe două linii diferite de tratare: a) ape slab acide şi b) ape puternic acide. Acidul sulfuric se neutralizează şi se valorifică sub formă de gips. Se dă schema procedeului.

TESAR, S. şi KADLAS, P., Chem. Prům., 34/59, nr. 8, aug. 1984, p. 440—443
G.G.

DIVERSE

Biodegradabilitatea derivaţilor piridinei. Sînt revăzute biodegradabilitatea şi mijloacele de producere a acesteia în cazul piridinei, oxidului de N-piridină, alchilpiridinelor, hidroxipiridinelor, nicotinei, acizilor piridincarboxilici, piridoxinei şi erbicidelor bazate pe piridină. S-au observat două alternative de bază ale degradării. Hidroxipiridinele şi acizii carboxilpiridinici sînt degradaţi prin hidroxilări succesive ale moleculei şi ruperea ciclului prin oxidare. Reducerea parţială a ciclului piridinei urmată de ruperea oxidativă par să fie implicate în procesul de degradare a piridinei şi α-picolinei; degradarea acizilor *n*-metilizonicotinici şi acidului izonicotinic în organism urmează acelaşi mecanism.

SHUKLA, O. P., J. Scient. Ind. Res., 43, nr. 2, febr. 1984, p. 98 — 116.
T.S.

Agenţi de respingere a insectelor utilizabili pe piele. Agenţii de respingere (repelenţi) folosiţi contra insectelor apără de înţepăturile insectelor şi pot înlătura eventuala transmitere prin acestea a unor boli, ca malaria, frigurile galbene etc. Se prezintă modul de acţionare a agenţilor de respingere şi relaţiile dintre eficacitatea şi proprietăţile fizico-chimice ale acestora. În cursul dezvoltării agenţilor de respingere a insectelor s-a ajuns la elaborarea unui mare număr de substanţe, dintre care numai puţine au corespuns cerinţelor. Se prezintă mai de aproape cele mai importante dintre aceste substanţe, şi anume: butopironoxilul, 3-(N-*n*-butil-N-acetil)-aminopropionatul de etil, 2,3,4,5-bis-(2-butilen)-tetrahidro-2-furaldehida, N,N-caprildietilamida, *o*-clor-N,N-dietilbenzamida în amestec cu N,N-dietilbenzamida N,N-dietil-*m*-toluamida, dimetilcarbatul, dimetilftalatul, di-*n*-propilizocincormeronatul, 2-etilhexandiol(1,3), N-octil-biciclohepten-dicarboximida şi piperonil-butoxidul. Se schiţează modul de control al eficacităţii acestora.

CHARLET, E. şi FINKEL, P., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **110** (80), nr. 10, 28 iun. 1984, p. 297—300.

A.W.

Hexanitrostilbenul — un exploziv rezistent la temperatură. Lucrarea face o trecere în revistă a studiilor recente asupra preparării, proprietăţilor şi utilizărilor 2,2', 4,4', 6,6'-hexanitrostilbenilor ca explozivi stabili termic. Din analiza rezultatelor se poate trage concluzia că cea mai convenabilă metodă de preparare constă din conversia trinitrotoluenului la hexanitrodibenzil cu hipoclorit de sodiu, urmată de oxidarea cu sulfat de tetraamină de cupru în dimetilformamidă. Pentru a reduce costul procesului este necesară recuperarea solvenţilor utilizaţi. Există numeroase studii privitoare la proprietăţi ale hexanitrostilbenilor, ca: stabilitatea termică, ecuaţia de stare pentru produsele de detonaţie căldură de ardere, presiunea de vapori şi căldura de sublimare etc. Cu toate acestea, avînd în vedere proprietatea sa unică de compus exploziv rezistent la temperatură, se impun în continuare studii mai detaliate.

ACHUTHAN, C. P., SAMUDRE, S. S. şi GHARIA, J. S., J. Scient. Ind. Res., **43**, nr. 4, apr. 1984, p. 197—199.

T.S.

Explozie implozivă. 1. Posibilitatea de principiu a obţinerii unor presiuni şi densităţi de energie foarte mari prin explozie implozivă. Autorul a examinat posibilitatea realizării unor presiuni şi concentraţii de energie extrem de ridicate, care depăşesc considerabil valorile ce se pot obţine prin încărcături cumulative. În primul rînd, el a scos în evidenţă limitele posibilităţilor de utilizare a încărcăturilor cumulative simple şi multiple, după care a prezentat metoda exploziei implozive, indicată în principiu pentru concentrarea de energie de proporţia dorită. În articol se prezintă, de asemenea, condiţiile fundamentale pentru realizarea exploziei implozive eficace.

MOLNÁR, L., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 6, iun. 1984, p. 259—262.

A.W.

Plantele — drept bază pentru obţinerea preparatelor medicale. Se analizează stadiul actual al consumului, producţiei şi cercetărilor în domeniul producţiei de preparate farmaceutice din materii prime vegetale. Se prezintă date statistice din care rezultă că în prezent se valorifică numai 5—10% din totalitatea plantelor cu proprietăţi curative. Cu toate acestea, aportul produselor naturale farmaceutice constitue circa 30% din totalul preparatelor farmaceutice. Se prezintă stadiul actual şi aportul diferitelor ţări în producţia unor medicamente de natură vegetală, cum sînt alcaloizii şi morfina. Se acordă o importanţă deosebită bazei de materii prime farmaceutice de natură vegetală.

MIHAILOVA, N. şi BACEVA, N., Him. Ind.-(Sofia), nr.7, iul. 1984, p. 307—311.

G.G.

Factorul de protecţie contra soarelui este numai un aspect al agenţilor moderni de protecţie contra soarelui. Factorul de protecţie contra soarelui trebuie să corespundă din punct de vedere practic, din care cauză valoarea indicată trebuie să fie valabilă în condiţiile la care este supus beneficiarul la o expunere la soare. Factorii de protecţie contra soarelui trebuie să fie rezistenţi la apă, cu atît mai mult, cu cît reaplicarea agenţilor de protecţie contra soarelui este foarte puţin eficace, iar timpii de expunere în apă sînt de regulă mult mai lungi decît durata posibilă de acţiune a unui agent antisolar nerezistent la apă. Agenţii de protecţie contra soarelui sînt utili nu numai pe plajă, ci şi în condiţii de zi cu zi, în care organismul uman este expus radiaţiilor directe sau indirecte. De aceea, complexitatea utilizării agenţilor antisolari este mai mare de cum s-a admis în trecut. Aceşti agenţi trebuie să compenseze şi pierderile de grăsime şi apă provocate de radiaţii. Factorul de eficienţă, adică raportul dintre factorul de protecţie antisolară indicat şi cel verificat în condiţii naturale de expunere la soare, constituie principala dovadă a calităţii reale a unui agent de protecţie contra soarelui.

GREITER, F., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **110**, (57), nr. 7, 19 apr. 1984, p. 195—197.

A.W.

Unt din plante. Autorii consideră probabil ca, în ţările în curs de dezvoltare, lipsa de alimente să devină acută şi populaţia să ajungă dependentă într-o măsură tot mai mare, în privinţa satisfacerii nevoilor ei alimentare, mai mult de plante decît de animale. Pentru a face faţă cererii crescînde de grăsimi cu structură asemănătoare cu a untului, din cauza procentajului mai ridicat de acizii graşi saturaţi, se propune cercetarea unor plante puţin cunoscute sau neglijate. Articolul oferă o trecere în revistă a lucrărilor efectuate pînă în prezent în legătură cu acest subiect şi prezintă plantele care ar putea veni în consideraţie pentru culturi sistematice.

BÀNERJI, R., CHOWDHURY, A. R., MISRA, G. şi NIGAM, S. K., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 7, iul. 1984, p. 279—284.

A.W.

Gazeificarea biomasei în reactoare cu strat fluidizat la scară industrială. S-a proiectat şi a fost operat cu succes un reactor cu strat fluidizat, pentru generarea unor gaze combustibile din materiale reziduale rezultate din agricultură, industria lemnului şi a materialelor plastice etc. Gazeificarea a fost efectuată cu aer pe un strat fluidizat de particule inerte, la 750—800°C. Sînt prezentate rezultatele obţinute la prelucrarea diferitelor materiale şi sînt discutate avantajele reactorului faţă de tehnicile convenţionale, punîndu-se accent pe posibilitatea de a utiliza materiale de dimensiuni mici fără nici-o operaţie de pretratare.

SALVI, G. şi ZANELLA, E, Riv. dei Comb., **37**, nr. 11—12, noiemb.-dec 1983, p. 291—303.

T.S.

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid și de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

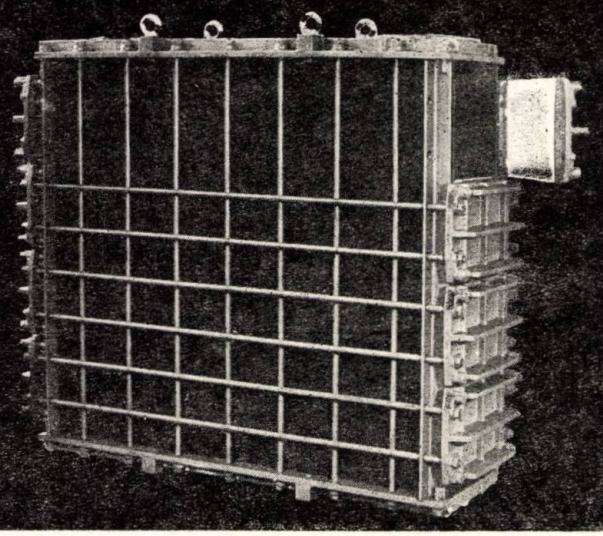
VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

KOROBON®



KOROBON® este un grafit electrotehnic ce nu poate lipsi din instalațiile cu o înaltă rezistență față de coroziune, pentru stăpînirea mediilor agresive în procesele de schimb de materie și de căldură din instalațiile :

industriei chimice ;

petrochimiei ;

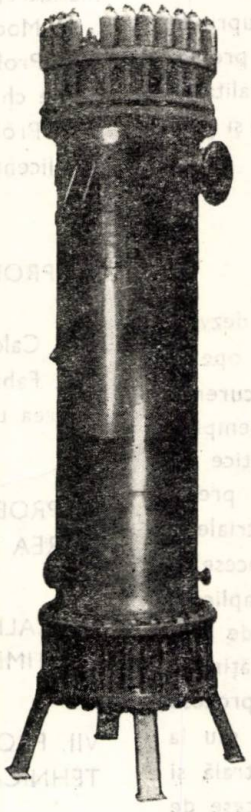
industriei farmaceutice ;

industriei sticlei și
industriei fibrelor sintetice.

KOROBON® —

sigur în exploatare, economic în funcționare.

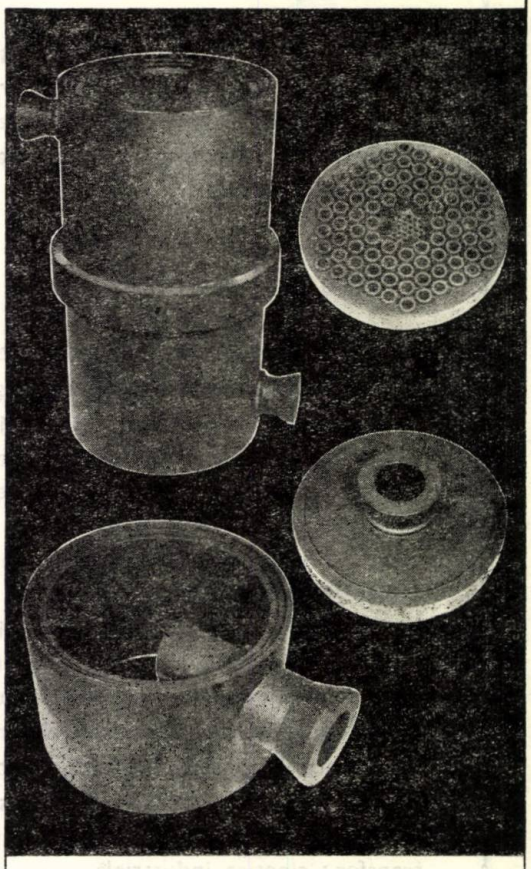
KOROBON-Schimbător de căldură cu manta de oțel



- se pretează în mod special pentru presiuni de lucru de 0,6 pînă la 1 MPa ;
- suprafața de schimb de căldură pînă la 80 m^2;
- admis cu certificat de recepție drept rezervor sub presiune ;
- folosit pentru încălzire, răcire, vaporizarea și condensarea mediilor corozive și amestecurilor de medii.

Din oferta noastră mai fac parte :

- schimbătoare de căldură cu plăci ;
- schimbător de căldură în bloc ;
- schimbător de căldură imersibil precum și
- construcții speciale pentru anumite domenii de exploatare.



KOROBON-părți constructive pentru coloane NW (⌀ nominal) 150 pînă la NW (ø nominal) 600

Părțile noastre constructive pentru coloane sînt standardizate după principiul elementelor tipizate.
Corespunzător scopului de folosire are loc o combinație completă de coloane pentru :

absorbție :
distilare și
epurarea gazelor.

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Deutsche Demokratische Republik

Exportator :

chemieanlagen EXPORT IMPORT

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR — 1055 Berlin, Storkower Straße 120

PUBLICOM

(Urmare din nr. 1/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

78 t. Procedeul Winkler

Acest procedeu permite gazeificarea cărbunilor pentru obţinerea de gaze de sinteză ce pot fi utilizate fie drept combustibil, fie la sinteza amoniacului sau a metanolului, fie la oxosinteză sau la fabricarea gazului natural substituit.

Prin acest procedeu se poate gazeifica o gamă largă de tipuri de cărbune, cocsul de petrol, precum şi gudroane cu un conţinut ridicat de cenuşă, în dimensiuni de maxim 9 mm.

După măcinare, cărbunele este introdus în gazeificator unde procesul decurge în pat fluidizat în amestec cu vapori de apă şi oxigen sau aer, în funcţie de concentraţia în oxid de carbon şi hidrogen a gazelor rezultate.

Dacă se doreşte obţinerea unor gaze mai bogate în oxid de carbon şi hidrogen, o parte din vaporii de apă pot fi înlocuiţi cu bioxidul de carbon reciclat.

Gazeificatorul este de formă cilindrică, vertical, căptuşit cu cărămizi refractare şi prevăzut cu un fund conic. El nu este echipat cu nici un mecanism în mişcare.

Particulele mai mari de cărbune sînt gazeificate în patul fluidizat, în timp ce particulele mai mici (în special pulberile) care sînt antrenate de gazele rezultate, sînt gazeificate în suspensie, într-o zonă amplasată deasupra patului fluidizat, prin injecţii suplimentare de vapori de apă şi oxigen sau aer în această zonă.

Temperatura la care are loc gazeificarea depinde de temperatura la care se sinterizează cenuşa şi reactivitatea cărbunilor destinaţi gazeificării şi variază între 820 şi 1235°C.

Din proces nu rezultă gudroane sau subproduse lichide.

Gazele rezultate sînt supuse răcirii cu recuperarea căldurii sub formă de abur de înaltă presiune. După această primă recuperare, gazele încă fierbinţi sînt răcite, în continuare, preîncălzind oxigenul sau aerul necesar gazeificării. Apoi gazele sînt supuse desprăfuirii în cicloane şi, în final, spălate cu apă într-un scruber. Apa, după decantare şi răcire, se recirculă.

Circa 75% din puterea calorifică a cărbunilor supuşi gazeificării se regăseşte în gazele rezultate, randamentul termic global atingînd 82%.

Pulberea de cenuşă rezultată şi colectată la baza gazeificatorului conţinînd încă substanţe combustibile este amestecată cu praf de cărbune şi folosită drept combustibil.

Deşi procedeul descris este aplicat industrial în 24 de instalaţii cuprinzînd 70 de gazeificatoare (cele mai mari avînd un diametru de 6 m) în care procesul de gazeificare decurge la presiunea atmosferică, cercetări şi experimentări recente au permis perfecţionarea acestuia prin gazeificarea la presiuni ridicate. Din proiectele şi probele efectuate, a rezultat că acest nou procedeu de gazeificare sub presiune duce la substanţiale reduceri de costuri, atît în ceea ce priveşte volumul investiţiilor, cît şi în ceea ce priveşte preţul de cost al gazului de sinteză rezultat. Ca urmare, în prezent, se oferă această nouă variantă tehnologică în care, în funcţie de cărbunele folosit şi de condiţiile de gazeificare alese, conţinutul de oxid de carbon şi hidrogen al gazelor rezultate poate depăşi 80%.

*

Numărul mare de procedee existente, din care principalele procedee au fost succint expuse mai sus, confirmă uriaşele eforturi umane şi materiale ce s-au cheltuit în ultimii ani (şi se vor cheltui în continuare) pentru înlocuirea gazelor naturale şi a produselor petroliere în condiţii cît mai eficiente, în vederea obţinerii de gaze combustibile şi de materii prime pentru industria chimică.

Faptul că o mare parte din acestea nu sînt încă industrializate se datoreşte pe de-o parte investiţiilor uriaşe pe care le implică instalaţiile de gazeificare a cărbunilor, iar pe de altă parte faptului că investitorii doresc realizarea acestora prin procedee cît mai eficiente cu putinţă.

Este probabil că pînă la sfîrşitul acestui deceniu unele din procedeele noi experimentate pînă în prezent în instalaţii pilot sau semiindustriale vor fi larg aplicate în industrie, unicul criteriu de selecţie fiind costul gazelor obţinute.

Numărul mare de procedee existente mai confirmă încă un fapt, şi anume că diversificarea foarte mare de structură şi proprietăţi a combustibililor solizi (de la turbă şi lignit la cărbunii bituminoşi şi antracit) implică şi o diversificare a condiţiilor de gazeificare şi a soluţiilor constructive a gazeificatoarelor, aşa încît diferenţierea procedeelor este inerentă.

O altă problemă, în oarecare măsură nerezolvată încă pe plan mondial, deşi prin extinderea gazeificării cărbunilor capătă dimensiuni noi, este problema cenuşii rezultate. În prezent, această problemă apare din punct de vedere al prevenirii poluării mediului înconjurător deosebit de acută la termocentralele care au trecut pe cărbuni, şi ea va căpăta noi dimensiuni ca urmare a extinderii procedeelor de gazeificare. Pentru moment, problema cenuşilor nu şi-a găsit o rezolvare optimă, dintre numeroasele variante folosite cea mai raţională şi mai ieftină părînd a fi depozitarea acestora în vechile cariere de cărbuni, dar această soluţie este condiţionată atît de amplasarea termocentralelor în apropierea zăcămintelor de cărbuni cît şi de exploatarea acestora prin cariere.

Toate aceste aspecte justifică şi ele ritmul lent de extindere pe scară industrială a gazeificării cărbunilor.

79. *PROCEDEE DE OBŢINERE A METANULUI*

a. Procedeul Cono-meth

Acest procedeu permite obţinerea gazelor naturale substituite cu un conţinut foarte ridicat în metan din gazul de sinteză, prin metanizare.

Ca materie primă, se utilizează gazele de sinteză provenite din procesele de gazeificarea cărbunilor sau a biomasei, în care raportul dintre hidrogen şi oxid de carbon se reduce la cel necesar reacţiei de metanizare prin conversia excesului de oxid de carbon în prezenţa apei, la bioxid de carbon şi hidrogen, urmată de separarea bioxidului de carbon (şi odată cu acesta şi a hidrogenului sulfurat).

Procedeul menţionat decurge în două etape, ambele în reactoare cu catalizator fix în condiţii adiabatice. În prima etapă are loc un proces de metanizare primară în care majoritatea oxidului de carbon şi a hidrogenului sînt transformate în metan şi apă iar, în a doua etapă, reactanţii nereacţionaţi sînt, de asemenea, transformaţi în produsele finite.

Gazele sînt trecute din reactoarele primei etape în cele din a doua etapă prin schimbătoare de căldură ce permit recuperarea acesteia sub formă de abur de înaltă presiune.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalaţie semiindustrială montată în Scoţia în preajma unei instalaţii de gazeificare tip Lurgi, care a alimentat-o cu gaze de sinteză.

b. Procedeul Super-meth

Acest procedeu constituie, de fapt, o perfecţionare a procedeului descris anterior şi realizat de aceeaşi companie (Conoco Inc).

În acest procedeu se foloseşte un gaz de sinteză lipsit de compuşi ai sulfului, cu un raport de hidrogen: oxid de carbon mai mic decît 3. Acest procedeu decurge, de asemenea, în două etape în reactoare, simultan. El se deosebeşte de primul prin aceea că între reactorul din prima etapă şi cele din a doua etapă are loc o separare a bioxidului de carbon. O parte din gaze sînt recirculate pentru menţinerea convenabilă a temperaturii în reactoare.

Ca sursă suplimentară de hidrogen în locul aburului se foloseşte apă condensată din reacţia de conversie, fapt care permite reducerea consumului de abur.

Procedeul descris care este, de asemenea, oportun să fie aplicat într-o instalaţie amplasată în imediata apropiere a unei instalaţii de gazeificare, a fost experimentat într-o instalaţie pilot în anul 1980 şi se preconizează a fi aplicat pe scară industrială în statul Ohio, S.U.A.

c. **Procedeul CRG**

Acest procedeu permite obținerea unor gaze combustibile cu un conținut ridicat de metan (pînă la 98,0% vol metan, 1% hidrogen și sub 0,5% bioxid de carbon) ce poate fi utilizat în locul gazului metan și transportat prin rețelele de distribuție a acestuia. Ca materii prime se folosesc gazele de sondă lichefiate sau un amestec de hidrocarburi inferioare cu puncte de fierbere sub 200°C. Hidrocarburile folosite ca materii prime sînt purificate prin trecerea în amestec cu gazele recirculate din instalația de metanizare peste catalizatorii de bază de molibdat de nichel și oxid de zinc la temperatura de 350°C și la presiunea de 10 at. După purificare, vaporii sînt preîncălziți și trecuți peste un catalizator propriu de gazeificare în amestec cu vapori de apă la temperaturi de 350—500°C și la presiuni de minim 35 at, în condiții adiabatice.

Gazele astfel rezultate sînt trecute în două etape prin reactoare de metanizare în prezența de catalizatori, în cea de a doua etapă, odată cu creșterea conținutului în metan, conținutul de carbon reducîndu-se practic total.

În funcție de conținutul în metan, dorit în final, procesul poate decurge și într-o singură treaptă de metanizare, gazele rezultate în aceste condiții fără eliminarea bioxidului de carbon, avînd o concentrație de 72,8% vol. metan și 23,3% vol. bioxid de carbon.

Procedeul descris, pus la punct de către compania British Gas Corp. în anul 1979 a fost aplicat în 24 de instalații în Anglia și S.U.A.

d. **Procedeul SSK-Haldor Topsoe**

Acest procedeu permite obținerea hidrogenului sau a gazului de sinteză prin prelucrarea gazelor brute rezultate de la gazeificarea cărbunelui sau a fracțiunilor petroliere grele. În fapt, procedeul consta din conversia oxidului de carbon la bioxid de carbon din gazele brute, în unul, două sau trei reactoare montate în serie, în funcție de compoziția finală, dorită a amestecului de gaze. În cazul folosirii mai multor reactoare de conversie, între acestea se montează recuperatoare care permit obținerea aburului de înaltă presiune.

Acest procedeu care permite alimentarea instalațiilor de sinteză a amoniacului și a metanolului cu gaze decompoziție corespunzătoare este aplicat în 6 instalații industriale.

e. **Procedeul de metanizare Haldor-Topsoe**

Acest procedeu permite obținerea de gaze naturale substituite din gaze de sinteză bogate în oxid de carbon.

Procedeul de metanizare menționat este un procedeu de înaltă presiune cu catalizator în pat fix echipat cu trei reactoare adiabatice montate în serie.

Gazele folosite ca materie primă sînt preîncălzite și introduse în primul reactor de metanizare la temperatura de 300°C. Procesul de metanizare are loc în primul reactor la temperatura de 560—600°C. La ieșirea din reactor, gazele sînt răcite cu recuperarea căldurii, sub formă de abur de înaltă presiune. După răcire, ele sînt trecute prin al doilea reactor de metanizare și, apoi, după o nouă răcire prin cel de-al treilea reactor. După răcirea finală și deshidratare, gazul rezultat, cu un conținut ridicat în metan, îl poate substitui.

Procedeul descris a fost experimentat într-o instalație semiindustrială în R.F. Germania.

Hydroc. Process. 4/1982

80. *ANHIDRIDA ACETICĂ*

Procedeul Halcon

Acest procedeu permite obținerea anhidridei acetice din metanol și oxid de carbon, prin carbonilarea acetatului de metil, în prezența unui sistem catalitic omogen multicomponent, în condiții de temperatură și presiune moderate.

Dintr-un mol de acetat de metil și unul de oxid de carbon rezultă, practic cantitativ, un mol de anhidridă acetică.

Pentru obținerea acetatului de metil necesar procesului de carbonilare, s-a pus la punct un procedeu eficient cu randamente foarte bune. În cazul în care există acid acetic disponibil rezultat din alte fabricații, ca, de exemplu, de la fabricarea acetatului de celuloză, acesta este esterificat direct cu metanol. În cazul în care, nu există asemenea disponibilități sau acidul acetic rezidual nu rezultă în cantitățile suficiente necesare fabricării acetatului de metil, acesta din urmă se prepară prin tratarea unei părți din anhidrida acetică produsă cu metanol, din doi moli de metanol și un mol de anhidridă acetică rezultînd doi moli de acetat de metil și un mol de apă, așa încît, în final, anhidrida acetică se obține din metanol și oxid de carbon.

Masa de reacție rezultată de la carbonilarea acetatului de metil se evacuează din reactorul de carbonilare după depresurizarea acestuia și se introduce într-o instalație de distilare din care rezultă o anhidridă acetică de mare puritate.

Procedeul descris asigură randamente superioare în ceea ce privește consumul de materii prime, precum și o reducere substanțială a consumului de utilități, respectiv, a consumurilor energetice.

Randamentul de reacție la formarea acetatului de metil din metanol și acid acetic sau anhidridă acetică este de peste 99,9% față de cel teoretic, deci, practic, cantitativ, iar randamentul global de formare a anhidridei acetice față de metanol este de peste 95%.

Procedeul descris a fost industrializat pentru prima dată într-o instalație cu o capacitate de producție de 227 000 t/an anhidridă acetică, construită în statul Tennessee de compania Eastman Kodak. Această instalație, ce a fost pusă în funcțiune în luna august 1983, folosește ca materie primă oxidul de carbon și metanolul rezultat din gazeificarea cărbunilor.

După părerea specialiștilor, acest procedeu foarte economic de obținere printr-o metodă relativ simplă a anhidridei acetice face parte din noua generație de procedee destinate chimizării cărbunilor și, în măsura în care cererile de anhidridă acetică pe plan mondial vor spori, el se va extinde.

Hydroc. Process. 4/1982

M.L.

Continuare în nr. 3/1985

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Șerban Vodă nr. 133 — 135, București

Index 44304

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- șampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obținut din larve de trîntori și din conținutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea și menținerea echilibrului metabolic al epidermei, influențînd circulația sîngelui la nivelul stratului germinator, menținerea apei necesare în țesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor și a proceselor de cheratinizare și cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, București
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

1985 mm 10

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

E 1446

revista de chimie

REFERALVA

R 1985 MAJ 22

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Veggészet

martie 1985
vol. 36 pag. 193—288
Chem. Abs·:
RCBUAU 36 (3) 193—288 (1985)

3

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  — nitrogenous
  — phosphatic
  — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 51
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

E 1446

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS HIVATAL 1883

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

martie 1985
vol. 36 pag. 193—288
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (3) 193—288 (1985)

3

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE şi F. COCU
Studii în seria triciclo(7.3.1.0^{2,7})tridecanilor. VII. Derivaţi ai aminoalcoolilor proveniţi din oxima 8-metil-triciclo(7.3.1.0^{2,7}) tridecan-2-ol-13-onei 197

R. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP şi G. MUSCA
Chimia C_1. II. Studiul termodinamic al hidrogenării oxidului de carbon 202

A. CĂLUŞARU
Conductibilitatea electrică a compuşilor organici. I. Corelaţia dintre structură şi natura speciei excitate 207

M. MĂTIEŞ, R. BACALOGLU, I. GROS, R. PAPE şi K. LÁSZLO
Studiul cinetic al reacţiilor de esterificare. I. Cinetica şi mecanismul reacţiei de esterificare a alcoolilor monohidroxilici cu acizi monocarboxilici 213

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA şi C. BORNAZ
Structura şi reactivitatea nitrililor. Căldura de combustie şi de formare a unor nitrili alfa, beta-nesaturaţi, derivaţi de la benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril 220

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU, G. NEMŢOI, I. SÂRGHIE, M. POPA şi C. SIMION
Aspecte cinetice şi termochimice ale reacţiei dintre aldehida formică şi aldehida *n*-butirică 223

C. ANGHEL, V. CRISTEA-ANGHEL şi L. N. KEKEDY
Procesul de purificare a saramurii de clorură de sodiu (Consideraţii) 226

G. STENZEL şi K. SCHMIDT
Valorificarea economică a gazelor reziduale provenite din sinteza amoniacului 229

C. LEONTE, A. SZÉP şi S. PETRESCU
Modelarea procesului de dizolvare a sulfurii de sodiu brute în soluţii cu diferite concentraţii de Na_2S 233

L. BADEA şi A. CUTCUTACHE
Modelarea bilanţurilor termice în condiţii de risc şi incertitudine. O aplicaţie 237

G. BEIZADEA, M. V. POPA, E. ROMAN şi V. DĂSCĂLESCU
Rezistenţa la coroziune a unor oţeluri carbon şi inoxidabile în apa de mare 240

V. DANCIU, I. A. SILBERG şi L. ONICIU
Metodă spectrofotometrică de determinare a gradului de reducere electrochimică a acidului *p*-nitrobenzoic la acid *p*-aminobenzoic 243

I. SÂRGHIE şi E. SÎRGHIE
Determinarea spectrofotometrică a elementelor din grupa a III-a. II. Determinarea galiului cu hematoxilină 247

L. COTARCĂ, D. CIUBOTARIU, Ş. HOLBAN şi M. COTARCĂ
Determinarea eficienţei cinetice a unei coloane HPLC cu fază inversă la separarea unor 1,3,5,-triazine C-substituite 252

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR şi C. LUCA
Studiul posibilităţilor de determinare a Mn^{2+} prin polarografie în curent alternativ sinusoidal. II 258

R. CIUPE, E. FĂGĂRĂŞAN şi L. POP
Determinarea unor vapori organici din atmosferă industrială utilizînd un recoltor individual higroactiv 264

• Brevete 196, 246, 257, 263 • Documentare 278 • Noutăţi pe meridiane 272
• Recenzii 201, 219, 222, 225, 232, 236, 251, 267

Coperta: Combinatul de Îngrăşăminte Chimice — Craiova- Vedere parţială

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE, F. COCU

Studies in the Series of Tricyclo(7.3.1.0^{2,7})tridecanes. VII. Derivatives of Aminoalcohols Obtained from the Oxime of 8-methyl-tricyclo(7.3.1.0^{2,7})tridecane-2.01.13-one 197

L. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP, G. MUSCĂ

C_1 Chemistry. II. Thermodynamic Study of Carbon Monoxide Hydrogenation 202

A. CĂLUŞARU

Electric Conductivity of Organic Compounds. I. Correlation Between the Structure and the Nature of the Excited Species 207

M. MĂTIEŞ, R. BACALOGLU, I. GROS, R. PAPE, K. LÁSZLO

Kinetic Study of the Esterification Reactions. I. Kinetics and Mechanism of the Esterification of Monohydroxylic Alcohols with Monocarboxylic Acids 213

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, C. BORNAZ

Structure and Reactivity of Nitrils. Combustion and Formation Heat of Some Alpha-, Beta-unsaturated Nitrils Derived from Benziliden-*p*-isopropylphenylacetonitril 220

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU, G. NEMŢOI, I. SÂRGHIE, M. POPA, C. SIMION

Kinetic and Thermochemical Aspects of the Reaction Between Formic Aldehyde and *n*-butyric Aldehyde 223

C. ANGHEL, V. CRISTEA-ANGHEL, L. KEKEDY

Process of Purification of NaCl Brine 226

G. STENZEL, K. SCHMIDT

Economic Turning to Good Account of Wasted Gases Resulted from NH_3 Synthesis 229

C. LEONTE, A. SZÉP, S. PETRESCU

Modelling of the Process of Crude Sodium Sulphide Solving in Solutions with Different Concentrations of Na_2S 233

L. BADEA, A. CUTCUTACHE

Modelling of Heat Balances Under Conditions of Risk and Uncertainty. An Application 237

G. BEIZADEA, M. V. POPA, E. ROMAN, V. DĂSCĂLESCU

Resistance to Sea Water Corrosion of Some Carbon and Stainless Steels 240

V. DANCIU, I. A. SILBERG, L. ONICIU

Spectrophotometric Method for Determining the Degree of Electrochemical Reduction of *p*-nitrobenzoic Acid to *p*-aminobenzoic Acid 243

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE

Spectrophotometric Determination of the 3-rd Group Elements. II. Determination of Gallium with Hematoxyline 247

L. COTARCĂ, D. CIUBOTARIU, Ş. HOLBAN, M. COTARCĂ

Determination of the Kinetic Efficiency of a HPLC Column with Inverse Phase in the Separation of Some *C*-substituted 1,3,5-triazines 252

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA

Study of the Possibilities of Determining Mn^{2+} by Polarography in Alternative Current 258

R. CIUPE, E. FĂGĂRĂŞAN, L. POP

Determination of Some Organic Vapours from Industrial Atmosphere by Using a Hygroactive Individual Collector 264

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, 12—202, România
Cover: Fertilizers Plant – Craiova. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, А. НИКОЛАЕ, Ф. КОКУ

Исследования в ряду трицикло (7.3.1.0^{2,7}) тридеканов. VII. Производные аминоспиртов, полученные из оксима 8-метил-трицикло (7.3.1.0^{2,7}) тридекан-2-01-13-она 197

Л. ВЛЭДЕА, Л. РУСНАК, Т. СИМАНДАН, И. ИЛИЕ, Г. ПОП, Г. МУСКА

Химия C_1. II. Термодинамическое исследование гидрогенизации окиси углерода 202

А. КЭЛУШАРУ

Электрическая проводимость органических соединений. I. Соотношение структуры и природы возбужденного вида. 207

М. МЭТИЕШ, Р. БАКАЛОГЛУ, И. ГРОС, Р. ПАПЕ, К. ЛАСЛО

Кинетическое изучение реакции этерификации. I. Кинетика и механизм реакции этерификации моноатомных спиртов с монокарбоксильными кислотами 213

Д. ЗЭВОЯНУ, И. ЧОКЭЗАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, О. КУЗА, К. БОРНАЗ

Строение и реактивность нитридов. Теплота сгорания и образования некоторых альфа-, бета-ненасыщенных нитридов, производных бензилиден-*p*-изопропилфенид-ацетонитрила 220

К. БЕЛДИЕ, Н. АЕЛЕНЕЙ, А. ОНУ, Г. НЕМЦОЙ, И. СЫРГИЕ, М. ПОПА, К. СИМИОН

Некоторые кинетические и термодинамические аспекты реакции между формальдегидом и *n*-масляным альдегидом 223

К. АНГЕЛ, В. КРИСТЕА-АНГЕЛ, Л. КЕКЕДИ

Соображения о процессе очистки рассола NaCl 226

Г. ШТЕНЦЕЛЬ, К. ШМИДТ

Экономная утилизация абгазов синтеза NH_3 229

К. ЛЕОНТЕ, А. СЕП, С. ПЕТРЕСКУ

Моделирование процесса растворения сырого сернистого натрия в растворах различной концентрации Na_2S 233

Л. БАДЕА, А. КУТКУТАКЕ

Моделирование термических балансов в условиях риска и неопределенности 237

Г. БЕИЗАДЕА, М. В. ПОПА, Е. РОМАН, В. ДЭСКЭЛЕСКУ

Коррозионнооустойчивость некоторых углеродистых и нержавеющих сталей в морской воде 240

В. ДАНЧУ, И. А. ЗИЛЬБЕРГ, Л. ОНИЧУ

Спектрофотометрический метод определения степени электрохимического восстановления *p*-нитробензоиной кислоты в *p*-аминобензоиную кислоту 243

И. СЫРГИЕ, Е. СЫРГИЕ

Спектрофотометрическое определение элементов группы III. II. Определение галия гематоксилином 247

Л. КОТАРКЭ, Д. ЧУБОТАРЮ, Ш. ХОЛЬБАН, М. КОТАРКЭ

Определение кинетической эффективности колонны HPLC с обратной фазой при разделении некоторых *C*-замещенных 1,3,5-триазинов 252

И. ТЭНАСЕ, И. ВАРТИРЕС, Н. Д. ТОТИР, К. ЛУКА

Изучение возможности определения Mn^{2+} методом полярографии в переменном синусоидальном токе 258

Р. ЧУПЕ, Е. ФЭГЭРЭШАН, Л. ПОП

Определение некоторых органических паров в промышленном воздухе с применением индивидуального гигроактивного пробоотбирателя 264

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат химических удорений—Краиова. Частичный вид

INHALT

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE, F. COCU
Untersuchungen der Reihe der Trizyklo(7.3.1.$0^{2,7}$)tridekane. VII. Derivate von Aminalkoholen, anfallend von Oxym-8. methyl-trizyklo(7.3.1.$0^{2,7}$) tridekan-2-01-13-on 197

L. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP, G. MUSCĂ
Chemie von C_1. II. Thermodynamische Untersuchung der Hydrierung des Kohlenstoffoxyds 202

A. CĂLUȘARU
Elektrische Leitfähigkeit der organischen Verbindungen. I. Der Zusammenhang zwischen Struktur und Art der erregten Gattung 207

M. MĂTIEȘ, R. BACALOGLU, I. GROS, R. PAPE, K. LÁSZLO
Kinetische Untersuchung der Ästherifizierungsreaktionen. I. Kinetik und Mechanismus der Ästherifizierungsreaktion der Monohydroxylalkohole mit Monocarboxylsäuren 213

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, C. BORNAZ
Struktur und Reaktivität der Nitrile. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger ungesättigter, von dem Benziliden-*p*-isopropylphenylacetonitril anfallender alfa, beta Nitrile 220

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU, G. NEMȚOI, I. SÂRGHIE, M. POPA, C. SIMION
Einige kinetische und thermodynamische Betrachtungen der Reaktion zwischen dem Formaldehyd und dem *n*-Butiraldehyd 223

C. ANGHEL, V. CRISTEA-ANGHEL, L. KEKEDY
Betrachtungen des Reinigungsprozesses der NaCl-Sole 226

G. STENZEL, K. SCHMIDT
Wirtschaftliche Wiederverwertung der von der NH_3-Synthese anfallenden Abgase 229

C. LEONTE, A. SZÉP, S. PETRESCU
Modellierung des Lösungsprozesses des rohen Natriumsulfids in Na_2S — Lösungen verschiedener Konzentrationen 233

L. BADEA, A. CUTCUTACHE
Modellierung der thermischen Bilanzen in den Risiko- und Unsicherheitsbedingungen. Eine Anwendung 237

G. BEIZADEA, M. V. POPA, E. ROMAN, V. DĂSCĂLESCU
Korrosionsbeständigkeit einiger Kohlenstoff- und rostfreien Stähle im Meereswasser 240

V. DANCIU, I. A. SILBERG, L. ONICIU
Spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des elektrochemischen Reduktionsgrades der *p*-Nitrobenzoesäure zu *p*-Aminobenzoesäure 243

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE
Spektrophotometrische Bestimmung der Elemente der III. Gruppe. II. Bestimmung des Galiums mit Hematoxylin 247

L. COTARCĂ, D. CIUBOTARIU, S. HOLBAN, M. COTARCĂ
Bestimmung der kinetischen Wirkung einer HPLC-Säule mit inverser Phase zur Trennung einiger *C*-substituierter 1,3,5-Triazine 252

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA
Untersuchung der Bestimmungsmöglichkeiten des Mn^{2+} durch Polarographie im Wechselstrom 258

R. CIUPE, E. FĂGĂRĂȘAN, L. POP
Bestimmung einiger organischer Dämpfe aus der industriellen Atmosphäre mit Hilfe eines individuellen hygroaktiven Sammlers 264

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
TITELBILD: Das Kombinat für chemische Düngemittel – Craiova. Teilansicht

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, A. NICOLAE, F. COCU
Etudes dans la série des tricyclo(7.3.1.$0^{2,7}$)tridécanes. VII. Dérivés des aminoalcools provénant de l'oxyme-8-méthyle-tricyclo(7.3.1.$0^{2,7}$) tridécane-2-01-13-one 197

L. VLĂDEA, L. RUSNAC, T. SIMANDAN, I. ILIE, G. POP, G. MUSCĂ
Chimie de C_1. II. Etude thermodynamique de la hydrogénation de l'oxyde de carbone 202

A. CĂLUȘARU
Conductibilité électrique des composés organiques. I. Corrélation entre la structure et la nature de l'espèce excitée 207

M. MĂTIEȘ, R. BACALOGLU, I. GROS, R. PAPE, K. LÁSZLO
Etude cinétique des réactions d'estérification. I. Cinétique et mécanisme de la réaction d'estérification des alcools monohydroxyliques à acides monocarboxyliques 213

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA, C. BORNAZ
Structure et réactivité des nitryles. Chaleur de combustion et de formation de quelques nitryles alpha, béta— nonsaturés, dérivés du benzylidène-*p*-isopropylephénylacétonitryle 220

C. BELDIE, N. AELENEI, A. ONU, G. NEMȚOI, I. SÂRGHIE, M. POPA, C. SIMION
Aspects cinétiques et thermochimiques de la réaction entre l'aldéhyde formique et l'aldéhyde *n*-butyrique 223

C. ANGHEL, V. CRISTEA-ANGHEL, L. KEKEDY
Considérations sur le processus de purification de la saumure de NaCl 226

G. STENZEL, K. SCHMIDT
Valorisation économique des gaz résiduaires provénant de la synthèse du NH_3 229

C. LEONTE, A. SZÉP, S. PETRESCU
Modelage du processus de dissolution de la sulfure de sodium brute en solutions à diverses concentrations de Na_2S 233

L. BADEA, A. CUTCUTACHE
Modelage des bilans thermiques en conditions de risque et d'incertitude. Une application 237

G. BEIZADEA, M. V. POPA, E. ROMAN, V. DĂSCĂLESCU
Résistence à la corrosion de quelques aciers carbone et inoxydables dans l'eau de mer 240

V. DANCIU, I. A. SILBERG, L. ONICIU
Méthode spectophotométrique de détermination du degré de réduction électrochimique de l'acide *p*-nitrobenzoïque à acide *p*-aminobenzoïque 243

I. SÂRGHIE, E. SÎRGHIE
Détermination spectrophotométrique des élements du III-ème groupe. II. Détermination du gallium à hematoxyline 247

L. COTARCĂ, D. CIUBOTARIU, Ș,. HOLBAN, M. COTARCĂ
Détermination de l'efficience cinétique d'une colonne HPLC à phase inverse à la séparation de quelques 1,3,5-triazines *C*-substituées 252

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA
Etude des possibilités de détermination du Mn^{2+} par polarographie en courrant alternatif 258

R. CIUPE, E. FĂGĂRĂȘAN, L. POP
Détermination de quelques vapeurs organiques de l'atmosphère industrielle en utillisant un appareil de récolte individuel hygroactif 264

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat d'engrais chimiques – Craiova – Vue particlle

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

NICOLAE BĂRBULESCU
ANCA NICOLAE
FLOREA COCU

Studii în seria triciclo(7.3.1.0^{2,7})tridecanilor

VII. Derivaţi ai aminoalcoolilor proveniţi din oxima 8-metil-triciclo(7.3.1.0^{2,7})tridecan-2-ol-13-onei*

C.Z: 547.435

Aminoalcoolii rezultaţi din oxima 8-metiltriciclo (7.3.1.0^{2,7}) tridecan-2-ol-13-onei au fost caracterizaţi prin N-benzoilderivaţii, N-nitrozoderivaţii şi picraţii corespunzători. Structura compuşilor sintetizaţi a fost confirmată prin spectre în IR şi RMN. Studiul compuşilor a permis clarificarea unor probleme legate de stereochimia sistemelor triciclice.

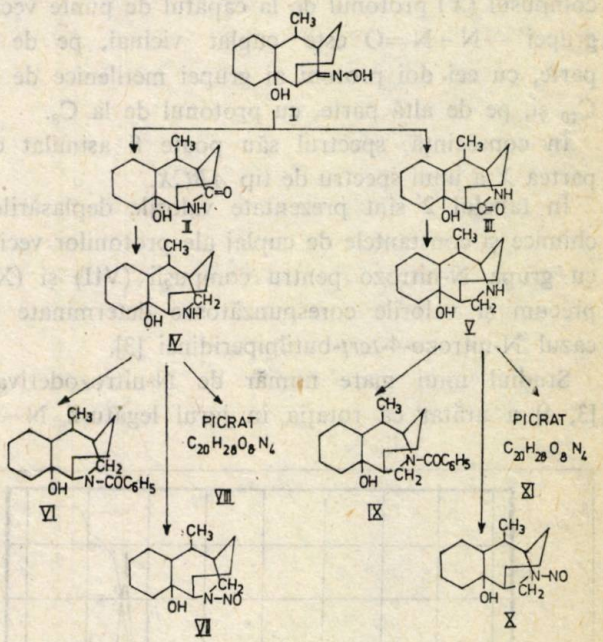
The aminoalcohols resulted from the oxime of 8-methyltricyclo (7.3.1.0^{2,7})-tridecane-2-ol-13-one were characterized by the respective N-benzoyl derivatives, N-nitrozoderivatives and picrates. The structure of the synthesized compounds was confirmed by IR and MNR spectra. The study of the compounds lead to the clearing up of some aspects regarding the stereochemistry of tricyclic systems.

Аминоспирты, образующиеся из оксима 8-метилтрицикло (7.3.1.0^{2,7})тридекан-2-ol-13-она были охарактеризованы посредством соответствующих N-бензоильных производных, N-нитрозо производных и пикратов. Строение синтезированных соединений подтверждалось с помощью ИК и ЯМР спектров. Изучение этих соединений позволило выяснить некоторые проблемы, связанные со стереохимией трициклических систем.

Oxima 8-metiltriciclo(7.3.1.0^{2,7})tridecan-2-ol-13-onei (I) se transformă prin transpoziţie Beckmann în lactamele (II) şi (III) care, reduse cu hidrură de litiu şi aluminiu, formează aminoalcoolii (IV) şi (V) (schema 1). Sinteza lactamelor şi aminoalcoolilor corespunzători a permis elucidarea unor probleme legate de stereoizomeria oximelor din clasa triciclo (7.3.1.0^{2,7})tridecanilor [1]. Aminoalcoolii (IV) şi (V) au fost caracterizaţi prin N-benzoilderivaţii, N-nitrozoderivaţii şi picraţii corespunzători, conform schemei 1. N-Benzoilderivaţii (VI) şi (IX) se obţin prin tratarea aminoalcoolilor (IV) şi (V) cu clorură de benzoil în mediu de piridină sau benzen. La tratarea aminoalcoolilor (IV) şi (V) cu azotit de sodiu în prezenţă de acid acetic rezultă N-nitrozoderivaţii (VII) şi (X), iar cu acid picric dizolvat în alcool metilic absolut se obţin picraţii (VIII) şi (XI). Temperaturile de topire ale acestor derivaţi sînt date în tabelul 1.

Derivaţii aminoalcoolilor au fost caracterizaţi prin spectre în IR şi RMN.

N-Benzoilderivaţii (VI) şi (IX) prezintă în spectrele în IR o bandă de tip amidă I în domeniul 1 600—1 636 cm^{-1}. Această bandă apare pentru N-benzoilderivatul (VI) la frecvenţa de 1 628 cm^{-1}, iar în cazul compusului (IX), la 1 635 cm^{-1} (în soluţie 10^{-1}M de CCl_4). O diferenţă a acestor derivaţi se observă în zona 3 600 cm^{-1}, domeniu caracteristic pentru vibraţia de valenţă a grupei — OH liber.



Schema 1

Spre deosebire de compusul (VI), N-benzoilderivatul (IX) prezintă în acest domeniu o bandă de absorbţie slabă, la 3 615 cm^{-1}, ceea ce este în acord cu struc-

* Nota VI a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), 35, nr. 4, 1984, p. 293

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU şi dr. chim. ANCA NICOLAE, Institutul Politehnic-Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim, FLOREA COCU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice-Bucureşti.

Tabelul 1

DERIVAȚI AI AMINOALCOOLILOR (IV) și (V)

Aminoalcool	N-Benzoilderivat		N-Nitrozoderivat		Picrat	
	M.	p.t., °C	M	p.t., °C	M	p.t., °C
$C_{14}H_{25}ON$ (IV)	327	188—189	252	135—136,5	452	197—198
$C_{14}H_{25}ON$ (V)	327	139—140	252	128—129	452	202—203

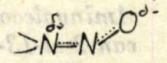
tura sa. În N-benzoilderivatul (VI), distanța dintre grupele capabile de legături de hidrogen fiind mai mică, grupa hidroxil din poziția 2 apare numai asociată intramolecular, ceea ce este în acord cu structura aminoalcoolului (IV) din care provine.

N-Nitrozoderivații (VII) și (X) se diferențiază prin spectrele RMN. Semnalele protonilor legați de atomii de carbon vecini grupei $-N-N=O$ sînt bine separate de semnalele celorlalți protoni ai moleculei (fig. 1 și 2). În ambele cazuri, protonii metilenici vecini grupei $-N-N=O$ apar magnetic neechivalenți și dau naștere unei structuri caracteristice părții *AB* a unui spectru de tip *ABX*. Calculul acestor spectre permite obținerea constantei de cuplaj geminale (J_{gem}), cît și a constantelor de cuplaj vicinale (J_{vic}), ale fiecăruia dintre protonii grupei metilenice cu protonul de la capătul de punte vecin. Pe de altă parte, protonul situat la celălalt capăt al punții adiacent grupei $-N-N=O$ (compusul VII) este cuplat vicinal cu protonii metilenici de la C_{12} și spectrul său poate fi asimilat cu partea *X* a unui spectru de tip *ABX*. Spre deosebire de acesta, în compusul (*X*) protonul de la capătul de punte vecin grupei $-N-N=O$ este cuplat vicinal, pe de o parte, cu cei doi protoni ai grupei metilenice de la C_{10} și, pe de altă parte, cu protonul de la C_8.

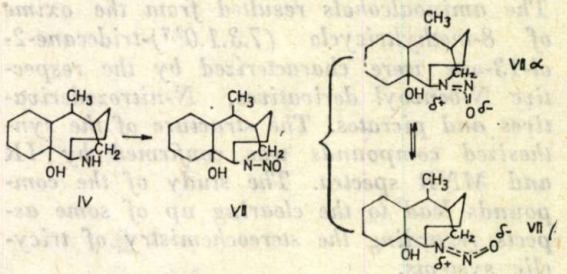
În consecință, spectrul său poate fi asimilat cu partea *X* a unui spectru de tip *ABCX*.

În tabelul 2 sînt prezentate valorile deplasărilor chimice și constantele de cuplaj ale protonilor vecini cu grupa N-nitrozo pentru compușii (VII) și (X), precum și valorile corespunzătoare determinate în cazul N-nitrozo-4-*terț*-butilpiperidinei [3].

Studiul unui mare număr de N-nitrozoderivați [3, 4] a arătat că rotația în jurul legăturii N—N necesită trecerea unei bariere de energie apreciabilă, implicînd o contribuție importantă a structurii dipolare:

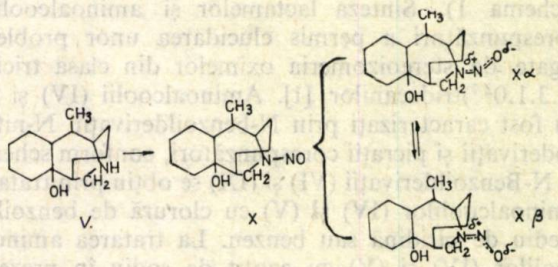


În cazul N-nitrozoderivatului obținut din aminoalcoolul (IV) pot fi prevăzuți teoretic doi izomeri distincți (VII α) și (VII β), după cum atomul de oxigen este orientat în *sin* sau *anti* față de capătul de punte cel mai apropiat (schema 2).



Schema 2

Spectrul RMN al acestui compus duce la concluzia că molecula adoptă în mod preferențial structura (VII α). În mod similar, N-nitrozoderivatul (X) adoptă structura (X α) (schema 3).



Schema 3

O particularitate a grupei N-nitrozo o constituie efectul de ecranare la distanță observat în spectrele RMN [3].

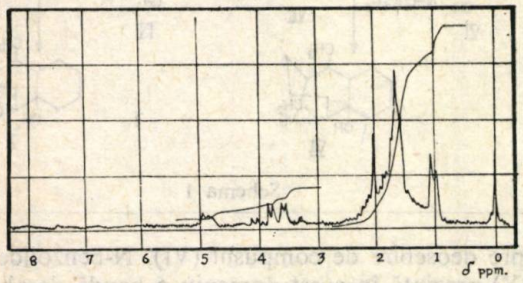


Fig. 1. Spectrul RMN al N-nitrozoderivatului (VII α)

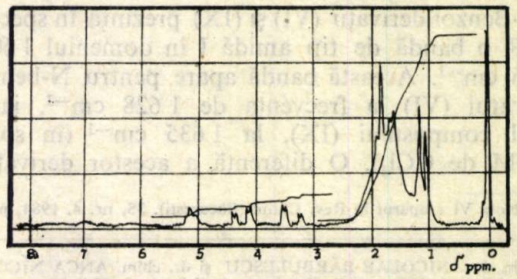
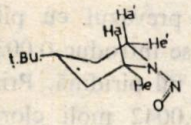
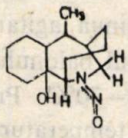
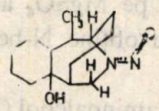


Fig. 2. Spectrul RMN al N-nitrozoderivatului (X α)

Tabelul 2

DEPLASĂRI CHIMICE ŞI CONSTANTE DE CUPLAJ ÎN SPECTRELE RMN ÎN CAZUL N-NITROZO-4-*TERŢ*-BUTILPIPERIDINEI ŞI A COMPUŞILOR (VII) ŞI (X)

Compus	Deplasări chimice şi constante de cuplaj				
	δ, p.p.m.		J_{cps}		
	He' anti	Ha' anti	He sin	Ha sin	solvent
	4,73 J_{gem} = 13	3,55 J_{gem} = 13	4,95	2,33	CCl_4
 VII	3,93 J_{vic} = 4,3 J_{gem} = 16,5	3,51 J_{vic} = 2,9 J_{gem} = 16,5	4,90 Jvic = 8	—	$CDCl_3$
 X	4,21 J_{vic} = 3,6 J_{gem} = 17	3,36 J_{vic} = 2,4 J_{gem} = 17	5,14	—	$CDCl_3$

Conurile de ecranare (+) ale legăturii C—N şi ale legăturilor parţial duble N=N şi N=O sînt considerate ca fiind contopite, formînd o zonă de ecranare semicirculară extinsă deasupra şi dedesubtul planului—>C—N=N=O. Protonii situaţi în apropierea acestui plan determinat de atomii grupei >N—NO sînt puternic dezecranaţi. În plus, protonul situat în apropierea acestui plan, în *sin* faţă de atomul de oxigen, este dezecranat mai puternic decît protonul *anti* corespunzător, aşa cum reiese din exemplul N-nitrozo-4-*terţ*-butilpiperidinei [3].

Prezenţa grupei N-nitrozo determină, de asemenea, o diferenţiere a protonilor ecuatoriali de cei axiali. Protonii ecuatoriali aproape coplanari cu planul grupei >N—NO apar la valori mai mici ale cîmpului. În plus, protonul ecuatorial *sin* este mai dezecranat decît protonul ecuatorial *anti*.

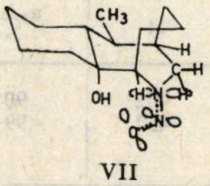
Protonii axiali, găsindu-se în zona de ecranare a grupei N-nitrozo, apar la valori mai mari ale cîmpului. Protonul axial *sin*, situîndu-se în zona semicirculară de ecranare, este ecranat mai puternic, comparativ cu protonul axial *anti*.

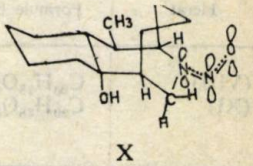
Deplasarea chimică a protonului situat la capătul de punte vecin cu grupa N-nitrozo în compuşii (VII) şi (X) este comparabilă cu cea observată pentru protonul ecuatorial *sin* din N-nitrozo-4-*terţ*-butilpiperidină (tabelul 2). Rezultă că în compuşii (VII) şi (X) atomul de oxigen al grupei N-nitrozo este orientat în *sin* faţă de capătul de punte vecin, conform structurilor (VII α) şi (X α), iar protonul fixat la acest capăt de punte este situat în apropierea planului determinat de grupa N-nitrozo.

Anizotropia diamagnetică a grupei N-nitrozo este, de asemenea, la originea diferenţei mari de deplasare chimică observată între cei doi protoni ai grupei metilenice vecine. Dintre aceştia, protonul, avînd deplasarea chimică mai mare, este situat în domeniul de dezecranare al grupei N-nitrozo, prin urmare în apropierea planului determinat de atomii grupei >N—NO. Rezultă că acest proton va fi orientat ecuatorial. Rezonanţa celuilalt proton metilenic, orientat axial, apare la cîmp mai înalt, deoarece el pătrunde în domeniul de ecranare al grupei N-nitrozo. Deplasările chimice observate experimental pentru acest proton în cazul compuşilor (VII) şi (X) sînt comparabile cu valorile observate pentru protonul axial *anti*, faţă de grupa N-nitrozo din N-nitrozo-4-*terţ*-butilpiperidină (tabelul 2).

Constantele de cuplaj vicinale ale protonilor grupei metilenice cu protonul H—C de la capătul de punte vecin confirmă, la rîndul lor, atribuirile făcute. În ambele cazuri, protonul metilenic aflat la cîmp mai scăzut prezintă o constantă de cuplaj vicinală mai mare, unghiul diedru corespunzător fiind mai mic.

În izomerul (VII α), protonul de la capătul de punte vecin grupei N-nitrozo prezintă o constantă de cuplaj vicinală J_{vic} = 8 cps, în concordanţă cu orientarea practic eclipsată faţă de protonul *cis* al grupei metilenice vecine, ceea ce dovedeşte posibilitatea unei conformaţii—baie a ciclului de şapte atomi din care face parte această grupare metilenică:


VII


X

Spre deosebire de spectrele RMN ale altor N-nitrozoamine studiate în literatură, în care constanta de cuplaj geminală a protonilor grupei metilenice adiacente la N—NO este de 13—13,5 cps, în cazul compușilor (VII) și (X) se observă valori anormal de mari (J_{gem} = 16,5—17 cps). Aceste valori mari au o semnificație deosebită, ele fiind ca ordin de mărime similare constantelor de cuplaj geminale observate la grupele metilenice vecine unei grupe carbonil. Prin analogie cu aceste cazuri, se poate deduce că axa internucleară a celor doi protoni ai grupei metilenice este paralelă cu planul electronilor π ai grupei N-nitrozo vecine. Contribuția π la cuplarea geminală fiind mare, rezultă că grupa N-nitrozo are în aceste cazuri un caracter predominant de dipol. În concluzie, spectrele în IR și RMN au confirmat rezultatele obținute prin metode chimice cu privire la structura compușilor sintetizați.

Partea experimentală

Spectrele în IR au fost înregistrate la un aparat UR-20 (R.D.G.) în soluție de CCl_4. Spectrele RMN au fost efectuate la un aparat Perkin-Elmer R-12, la 60 MHz. Ca semnal de referință intern s-a folosit tetrametilsilan. Deplasările chimice au fost măsurate cu o precizie de ±0,01 p.p.m. Lactamele (II), (III) și aminoalcoolii (IV) și (V) s-au sintetizat conform metodei descrise în literatură [1].

Sinteza N-benzoilderivaților (VI) și (IX)

Varianta A. Într-un balon prevăzut cu pîlnie de picurare, refrigerent, agitator se introduc 0,0038 moli aminoalcool (IV sau V) și 10 ml piridină. Prin picurare și agitare se adaugă 0,0042 moli clorură de benzoil în 10 ml piridină, astfel încît temperatura să nu depășească —2°C. Se continuă agitarea încă o oră la 0°C, după care conținutul balonului se încălzește timp de 90 min., la 60—70°C. Produsul de reacție se menține 24 ore la temperatura camerei, apoi se răstoarnă în apă cu gheață și se extrage cu eter. Extractele eterice uscate pe $MgSO_4$ anhidru se distilă la presiune scăzută. Se obține N-benzoilderivatul brut.

Varianta B. La 0,0038 moli aminoalcool (IV sau V), în 10 ml benzen, se picură 0,004 moli clorură de benzoil în 10 ml benzen. Amestecul de reacție se

Tabelul 3

CONSTANTE CARACTERISTICE ALE N-BENZOILDERIVAȚILOR (VI) ȘI (IX)

N-benzoil-derivatul	Formula brută	M	Metoda de lucru	Rand., %	p.t., °C	N, %	
						calculat	găsit
VI	$C_{21}H_{29}O_2N$	327	A	68	188—189	4,28	4,50
			B	95	188—189	4,28	4,49
IX	$C_{21}H_{29}O_2N$	327	A	63,5	139—140	4,28	4,43
			B	95,2	139—140	4,28	4,48

Tabelul 4

CONSTANTE CARACTERISTICE ALE N-NITROZODERIVAȚILOR (VII) ȘI (X)

N-nitrozoderi-vatul	Formula brută	M	Rand., %	Solvent de recristalizare,	p.t., °C	N, %	
						calculat	găsit
(VII)	$C_{14}H_{24}O_2N_2$	252	82,3	acetonă	135,5—136,5	11,11	11,39
(X)	$C_{14}H_{24}O_2N_2$	252	96	acetonă/ /eter de petrol 1 : 1	128,5—129,5	11,11	11,27

Tabelul 5

CONSTANTE CARACTERISTICE ALE PICRAȚILOR (VIII) ȘI (XI)

Picrat	Formula brută	M	Rand., %	Solvent de recristalizare	p.t., °C	N, %	
						calculat	găsit
(VIII)	$C_{20}H_{28}O_8N_4$	452	90	benzen	197—198	12,38	12,68
(XI)	$C_{20}H_{28}O_8N_4$	452	99	alcool metilic	202—203	12,38	12,57

încălzește la 80°C timp de o oră. Se adaugă 10 ml soluție NaOH 5% și se continuă încălzirea la 60°C încă o oră. Produsul de reacție se răcește și se extrage cu eter. Extractele eterice se usucă pe $MgSO_4$ anhidru, iar eterul se îndepărtează la vid. Se obține N-benzoilderivatul brut.

N-benzoilderivații (VI) și (IX) au fost recristalizați din amestec de benzen—eter de petrol în raportul 1 : 1 (volume).

Varianta folosită pentru obținerea N-benzoilderivaților, randamentele de reacție, temperaturile de topire și datele analizei elementare sînt trecute în tabelul 3.

Sinteza N-nitrozoderivaților (VII) și (X)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent se introduc 0,0025 moli aminoalcool, 1,5 ml acid acetic și 3 ml apă. Amestecul se încălzește pe baia de apă pînă la dizolvarea aminoalcoolului și se adaugă 0,0036 moli $NaNO_2$ în porțiuni. Se continuă încălzirea timp de o oră, după care produsul se răcește. În balon se introduc 20 ml apă, iar solidul se filtrează, se spală cu o soluție de bicarbonat și apoi cu apă. Randamentele de reacție, temperaturile de topire și datele analizei elementare ale N-nitrozoderivaților sînt date în tabelul 4.

Sinteza picraților (VIII) și (XI)

La 0,001 moli aminoalcool (IV) sau (V), în 5 ml alcool metilic absolut, se adaugă 0,001 moli acid picric dizolvat în 9 ml alcool metilic absolut. Amestecul de reacție se încălzește timp de 15 min la 70°C, apoi se răcește și se filtrează. Picratul brut se recristalizează din benzen sau alcool metilic, conform indicațiilor din tabelul 5.

Concluzii

— Aminoalcoolii (IV) și (V) au fost caracterizați prin N-benzoilderivații (VI, IX), N-nitrozoderivații (VII, X) și picrații corespunzători (VIII, XI).

— Structura compușilor sintetizați a fost confirmată prin spectre în IR și RMN. Din spectrele RMN ale N-nitrozoderivaților (VII) și (X) s-a putut stabili conformația lor, ținînd cont de efectul de anizotropie diamagnetică al grupei N-nitrozo. Studiul spectrelor RMN ale compușilor (VII) și (X) indică deplasarea echilibrului conformațional al sistemului triciclic spre conformația de tip scaun—baie. Valoarea anormală a constantei de cuplaj geminală ($J_{gem} = 16,5-17$ cps) indică un caracter predominant de dipol al grupei N-nitrozo în compușii (VII) și (X).

Bibliografie

1. BĂRBULESCU, N. și NICOLAE, A. Rev. Chim. (București) **35**, nr. 4, 1984, p. 293.
2. NICOLAE, A., Teză de doctorat, I.P.B. 1974.
3. CHOW, Y. L. și COLÓN, C. J. Canad. J. Chem. **46**, 1968, p. 2 827.
4. SIDALL, I. H. și STEWART, W. E. Progr. N M R Spectroscopy, **5**, 1969, p. 33.

Intrat în redacție: 19. IX. 1984

recenzii

K. M. SALIKHOV, YU. N. MOLIN, R. Z. SAGDEEV și A. L. BUCHACHENKO: Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions. **Polarizarea de spin și efectele magnetice în reacțiile radicalice**, Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1984, 419 pag.

Unul dintre domeniile cu cea mai rapidă dezvoltare în chimia fizică modernă este cel al efectelor magnetice observate în reacțiile dintre radicali. Acestea sînt efecte foarte slabe și multă vreme nu li s-a acordat importanță. În 1967, însă, aproape accidental, s-a descoperit polarizarea nucleară a unor reacții radicalice chimic-induse, iar la scurtă vreme a fost pusă în evidență și posibilitatea polarizării spinului electronic în reacții similare. Producerea unei reacții radicalice presupune existența unei etape de formare a unei perechi de radicali; dacă pe durata existenței acestei perechi apar tranziții singlet-triplet, aceasta se traduce prin anumite efecte de spin, observabile în spectrele RMN și/sau RES. Printre aceste efecte se numără polarizarea dinamică chimic-indusă, atît nucleară cît și electronică (efecte abreviate în literatura internațională CIDNP și, respectiv, CIDEP), cît și unele efecte ale cîmpurilor magnetice externe și interne asupra vitezei reacțiilor radicalice. Deoarece recombinarea perechii de radicali, cauzată de diferite procese, are loc într-un timp foarte scurt, de ordinul nanosecundei, efectele respective sînt greu observabile. Tranzițiile singlet-triplet care au loc în acest interval de timp influențează mersul reacției prin faptul că măresc sau micșorează probabilitatea recombinării și determină starea finală a speciei chimice formate.

Lucrarea de față, rod al efortului cîtorva dintre cei mai buni specialiști ai domeniului, abordează dintr-un punct de vedere general cele două efecte menționate, bazate pe un mecanism fizic comun. Fiind destinată unor cititori care iau pentru prima dată contact cu aceste efecte, autorii încep printr-o expunere detaliată a teoriei recombinării radicalilor, a teoriei efectelor magnetice în reacțiile radicalice și a teoriei efectelor CIDNP și CIDEP. În partea experimentală care urmează se trec în revistă condițiile care trebuie îndeplinite pentru ca astfel de efecte foarte slabe să devină nu numai observabile, dar și măsurabile. Printre măsurile care trebuie luate în acest scop, se menționează creșterea timpului de viață a perechii de radicali (prin mărirea viscozității mediului sau prin folosirea unor medii micelare), sau alegerea unor sisteme de reacție cu durată scurtă de cuplaj singlet-triplet (de exemplu, prin intensificarea cîmpului magnetic extern). Printre aplicațiile chimice ale CIDNP se tratează pe larg identificarea stadiilor prin care trece un radical și genealogia transformării acestuia, identificarea căilor de reacție radicalice și neradicalice, identificarea intermediarilor instabili, cinetica reacțiilor rapide între 2 radicali și unele aplicații în chimia structurală. Prin contrast, aplicațiile chimice și tehnice ale CIDEP sînt mai puțin spectaculoase, în parte, datorită faptului că numărul de parametri implicați în CIDEP este mai mare decît în cazul CIDNP și unor dificultăți experimentale serioase, încă nerezolvate pe deplin.

Lucrarea este deosebit de valoroasă ca manual de bază și poate fi utilă tuturor celor care folosesc tehnicile de spectroscopie magnetică RMN și RES pentru a putea studia detaliile unor fenomene cu mari implicații în chimie, biologie și tehnică. De altfel, autorii atrag atenția asupra unor posibile deschideri viitoare ale domeniului către aplicații foarte interesante, cum ar fi posibilitatea controlării prin cîmp magnetic a mersului unor reacții, utilizarea efectelor magnetice în separarea izotopilor și clarificarea unor aspecte legate de influența cîmpului magnetic asupra unor procese biologice.

A. BUTUCELEA

RADU VLĂDEA
LUCIAN RUSNAC
TIBERIU SIMANDAN
IOANA ILIE
GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA

Chimia C_1. II. Studiul termodinamic al hidrogenării oxidului de carbon

C.Z.: 536.7:546.262–31:

Lucrarea prezintă rezultatele calculelor compoziţiilor de echilibru pentru hidrogenarea monoxidului de carbon. Se discută influenţa temperaturii, presiunii şi raportului H_2/CO, stabilindu-se domeniile recomandabile din punct de vedere termodinamic pentru sinteza următoarelor clase de compuşi: parafine, olefine, compuşi oxigenaţi.

The results concerning the calculation of equilibrium compositions for CO hydrogenation are presented. Concerning the synthesis of paraffins, olefins and oxygenates, the influence of temperature, pressure and H_2/CO ratio on the equilibrium compositions is discussed. Consequently the thermodynamically optimal intervals for the above mentioned parameters are recommanded.

В работе представлены результаты расчетов составов равновесия для гидрогенизации монооκиси углерода. Обсуждается влияние температуры, давления и отношения H_2CO причем определяются области рекомендуемые с термодинамической точки зрения для синтеза следующих классов соединений: парафины, олефины, кислородосодержащие соединения.

Deşi nu se bucură de o stoichiometrie favorabilă [1], obţinerea de alcani, alchene, alcooli C_{2+} şi compuşi carbonilici prin hidrogenarea oxidului de carbon a polarizat atenţia unui număr mare de şcoli de cercetare, deoarece reprezintă o alternativă viabilă de utilizare a gazului de sinteză rezultat prin gazeificarea cărbunilor.

Hidrogenarea oxidului de carbon este caracterizată de o multitudine de reacţii competitive şi paralele, care conduc la un spectru larg de produse: alcani C_aH_{2a+2}, alchene C_bH_{2b}, produşi carbonilici C_cH_dO, alcooli $C_eH_fCH_2OH$ şi acizi C_gH_iCOOH, realizarea unor selectivităţi dirijate fiind un deziderat major al procesului.

În condiţiile unui număr teoretic nelimitat de reacţii şi ale unei stoichiometrii necunoscute, analiza termodinamică a procesului global devine posibilă numai dacă se impun condiţii limitative. Dintre numeroasele formulări existente în literatură, s-a apreciat că o viziune de ansamblu mai completă este oferită de Muetterties [2]:

$$\text{– sinteza metanolului } CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \quad (1)$$

$$\text{– metanarea } CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (2)$$

$$\text{– reacţia globală } CO \xrightarrow{H_2} C_aH_{2a+2} + C_bH_{2b} + C_eH_dO + C_eH_fCH_2OH + C_gH_iCOOH \quad (3)$$

la care se adaugă:

$$\text{– disproporţionarea CO } 2CO \rightarrow C + CO_2 \quad (4)$$

$$\text{– conversia CO cu apă } (v) \; CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (5)$$

$$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O \quad (6)$$

$$\text{– formarea carburilor } xM + C \rightarrow M_xC \quad (7)$$

Individualizarea reacţiei globale pe tipuri de reacţii, considerate independente, este prezentată în tabelul 1, în care se redau şi valorile entalpiei libere de reacţie la diverse temperaturi [3].

Se constată că, la temperaturi mai joase, sînt posibile toate reacţiile considerate, dar la creşterea temperaturii peste 583 K alcoolii nu se mai pot forma prin aceste reacţii. Un caz aparte îl constituie metanolul; entalpia liberă de formare a acestuia devine pozitivă la 410 K şi presiune normală. Valorile entalpiilor libere de reacţie la diverse presiuni şi 573 K [4], sînt date în tabelul 2.

Dr. ing. RADU VLĂDEA, Institutul Politehnic „Traian Vuia" – Timişoara.
Ing. LUCIAN RUSNAC şi ing. TIBERIU SIMANDAN, ICECHIM – Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică, Timişoara.
Chim. IOANA ILIE, dr. ing. GRIGORE POP şi ing. GAVRIL MUSCA ICECHIM–Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

Tabelul 1

ENTALPII LIBERE DE REACȚIE LA HIDROGENAREA OXIDULUI DE CARBON (kJ/MOL)

Reacția		Temperatura, K			
		300	400	500	600
$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$		−26,4	−3,35	+20,9	+45,2
$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$		—	−74,6	−27,1	+21,2
$3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_7OH + H_2O$		—	−137,9	−66,63	+33,2
$4CO + 8H_2 \rightarrow C_4H_9OH + H_2O$		—	−199,3	−102,5	−3,95
$2CO \rightarrow CO_2 + C$		−119,6	−101,8	−83,8	−65,9
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$		−28,38	−24,24	−20,23	−7,36
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$		−141,8	−119,6	−96,3	−72,4
$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$	$n = 2$	−114,0	−81,0	−46,5	−11,18
	$n = 3$	−214,26	−154,28	−96,39	−10,15
	$n = 4$	−292,35	−212,93	−130,79	−11,41
$nCO + (2n + 1)\,H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$	$n = 2$	−214,9	−169,4	−122,2	−73,8
	$n = 3$	−296,45	−255,11	−185,28	−86,36
	$n = 4$	−381,13	−293,02	−232,32	−100,19

Definind entalpia liberă normalizată ca entalpia liberă de reacție raportată la numărul de atomi de carbon din moleculă și reprezentînd această mărime în funcție de temperatură, se obțin curbe care pe domeniul de interes practic pot fi asimilate cu drepte ale căror pante (fig. 1) se consideră a fi forțele motrice de atingere a echilibrului. Se constată că aceste forțe scad în ordinea: alcani, alcooli, alchene, dar diferențele sînt mici.

Reprezentînd, pe de altă parte, entalpia liberă normalizată în funcție de numărul de atomi de carbon din moleculă (fig. 2), se obțin curbe care permit aprecierea probabilității de creștere a lanțului pentru un anumit tip de compus. Se constată că, la alcani, apare o scădere a tendinței de creștere a lanțului, în timp ce pentru olefine și alcooli probabilitatea de obținere a unor catene mai lungi crește. Se mai deduce

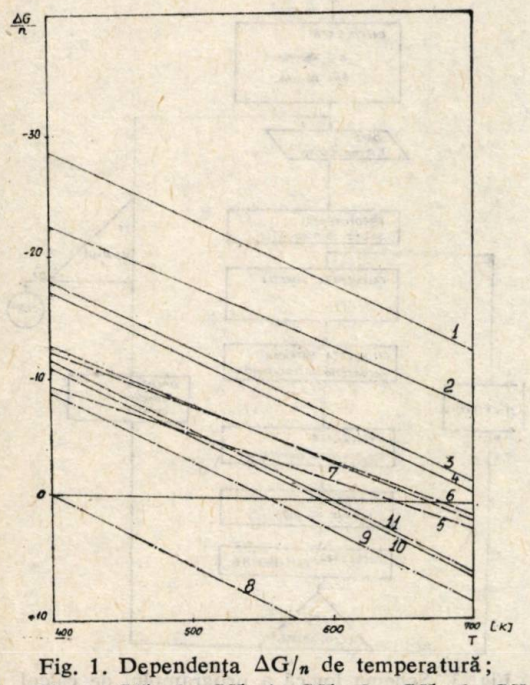


Fig. 1. Dependența $\Delta G/n$ de temperatură;
1 — CH_4; *2* — C_2H_6; *3* — C_3H_8; *4* — C_4H_{10}; *5* — C_2H_4; *6* — C_3H_6; *7* — C_4H_8; *8* — CH_3OH; *9* — C_2H_5OH; *10* — C_3H_7OH; *11* — C_4H_9OH.

Tabelul 2

FORMAREA METANOLULUI ÎN FUNCȚIE DE PRESIUNE, LA TEMPERATURA DE 573 K

Presiune, MPa	Conversia la CH_3OH, %
1,0	circa. 0
2,5	1,7
5,0	8,0
10,0	24,2
20,0	48,7
30,0	62,3

că, odată cu creșterea lanțului, rapoartele $\Delta\ G/n$ tind spre aceași valoare-limită. O variație aparte o au compușii carbonilici, dintre care cea mai mare probabilitate de formare o are acetaldehida.

Formarea produșilor de reacție menționați (alcani, alchene, alcooli, compuși carbonilici) poate avea loc pe mai multe căi: prin reacția oxidului de carbon cu hidrogen, cu eliminarea oxigenului ca apă sau dioxid de carbon [5], sau prin reacția oxidului de carbon cu apă, oxigenul eliminîndu-se ca dioxid de carbon.

Studiul termodinamic al sistemului reactant devine, însă, imposibil, deoarece rezultă sisteme matematice nedeterminate. O asemenea analiză se poate realiza

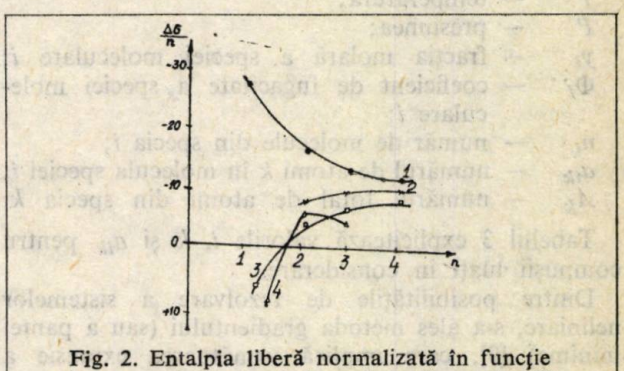


Fig. 2. Entalpia liberă normalizată în funcție de numărul de atomi de carbon din moleculă;
1 — alcani; *2* — alchene; *3* — alcooli; *4* — aldehide.

numai prin impunerea unor ipoteze simplificatoare. Studiul prezentat de Tillmetz [6] a luat în considerare următoarele reacții:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$
$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
$$2CO_2 \rightarrow C + CO_2$$
$$2CO + 3H_2 \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$
$$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2O$$
$$2CO + 5H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$$
$$3CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_3CHO + 2H_2O$$
$$3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_6 + 3H_2O$$
$$3CO + 7H_2 \rightarrow C_3H_8 + 3H_2O$$
$$4CO + 8H_2 \rightarrow C_4H_8 + 4H_2O$$
$$4CO + 9H_2 \rightarrow C_4H_{10} + 4H_2O$$

Acest sistem acordă, însă, o importanță majoră aldehidelor, deși din numeroasele date experimentale din literatură se constată că o pondere mult mai importantă o au alcooli C_{2+} a căror obținere selectivă a devenit interesantă în ultimul timp.

Studiul unui sistem de reacții de tipul prezentat în tabelul 1 [7] a condus la rezultate valoric diferite de cele anterioare [6]. Pentru calcularea concentrațiilor de echilibru s-a folosit metoda menționată de Smith și van Ness [8], care utilizează principiul minimalizării entalpiei libere într-un sistem la echilibru. Se ajunge, prin metoda multiplicatorilor nedeterminați a lui Lagrange, la următorul sistem de ecuații neliniare, care permite stabilirea concentrațiilor de echilibru la temperatură și presiune date, sub constrîngerea unui bilanț de materiale impus a priori:

$$\Delta G_i + RT \ln (y_i \Phi_i P) + \Sigma a_{ik} \lambda_k = 0$$
$$\Sigma n_i a_{ik} = A_k \qquad i = 1 \ldots N$$
$$k = 1 \ldots W$$

unde:

N este numărul de specii moleculare din sistem;
w — numărul de specii atomice din sistem;
G_i — entalpia liberă de formare a speciei moleculare i;
R — constanta gazelor;
T — temperatura;
P — presiunea;
y_i — fracția molară a speciei moleculare i;
Φ_i — coeficient de fugacitate a speciei moleculare i;
n_i — număr de molecule din specia i;
a_{ik} — numărul de atomi k în molecula speciei i;
A_k — numărul total de atomi din specia k.

Tabelul 3 explicitează valorile i, k și a_{ik} pentru compușii luați în considerare.

Dintre posibilitățile de rezolvare a sistemelor neliniare, s-a ales metoda gradientului (sau a pantei minime) [9], care implică următoarea expresie a calculului iterativ al soluției:

$$X^{(p+1)} = X^{(p)} - \mu_p W W'$$

Tabelul 3

VALORILE i, k ȘI a_{ik} PENTRU SISTEMUL CONSIDERAT

i	Compus	a_{ik}		
		$k = 1$ (C)	$k = 2$ (H)	$k = 3$ (O)
1	CH_4	1	4	0
2	C_2H_6	2	6	0
3	C_3H_8	3	8	0
4	C_4H_{10}	4	10	0
5	C_2H_4	2	4	0
6	C_3H_6	3	6	0
7	C_4H_8	4	8	0
8	C_2H_5OH	2	6	1
9	C_3H_7OH	3	8	1
10	C_4H_9OH	4	10	1
11	CO	1	0	1
12	CO_2	1	0	2
13	H_2O	0	2	1
14	H_2	0	0	2

unde:

$X^{(p+1)}$ este soluția după $p + 1$ iterații;
$X^{(p)}$ — soluția după p iterații;
μ_p — coeficient;
W — matricea iacobiană atașată sistemului;
W' — transpusa matricei iacobiene.

Rezolvarea efectivă s-a făcut pe un calculator FELIX C—256, utilizînd un program a cărui schemă logică se indică în figura 3.

Valorile calculate au fost prelucrate în continuare cu un sistem Hewlett Packard 9810 A, utilizînd un

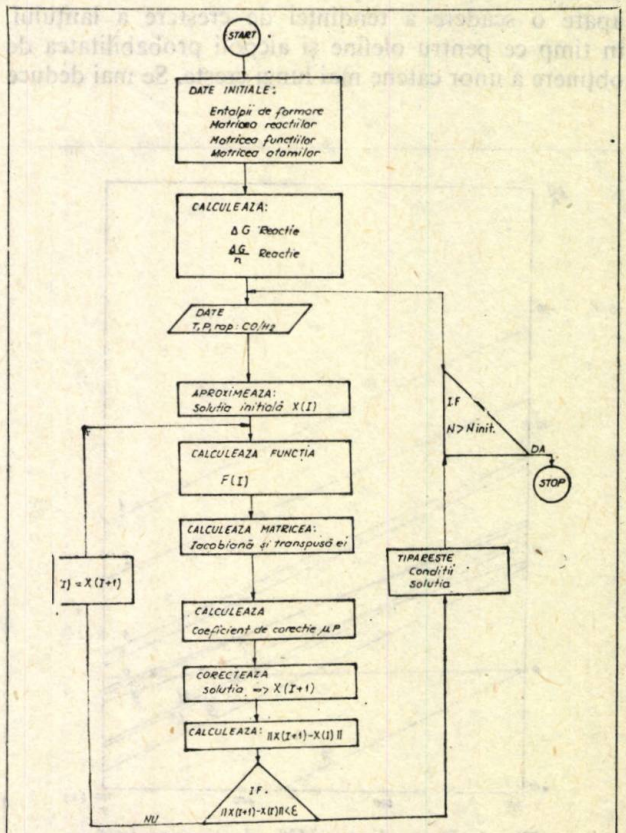


Fig. 3. Schema logică a programului de calcul a compoziției sistemului.

program a cărui schemă logică se indică în figura 4. S-a urmărit ordonarea valorilor concentrațiilor după un anumit parametru (temperatură, presiune sau raport CO/H_2) și trasarea curbelor pentru respectivele dependențe.

Deoarece nu există o compoziție a gazului de sinteză alimentat care să corespundă simultan tuturor stoichiometriilor considerate [10], este de așteptat ca bilanțul de materiale impus să aibă un rol hotărîtor în distribuția produșilor de reacție. Acest lucru este cel mai bine evidențiat de dependența concentrațiilor de echilibru de raportul CO/H_2 în alimentat (fig. 5). Conversiile CO, respectiv H_2 au o dependență directă de concentrația lor în alimentat: se consumă în cantități mai mari reactantul a cărui fracție molară în alimentat este mai mică. Se constată că, atunci cînd raportul CO/H_2 este 1, curbele concentrațiilor de echilibru ale celor doi reactanți se intersectează.

Cantitatea de apă din sistem scade atunci cînd crește ponderea compușilor oxigenați. În concordanță cu figura 5, probabilitatea de formare a compușilor scade (pentru $x_{CO} < 0{,}5$) în ordinea: alcani, alchene, alcooli, iar pentru o clasă de compuși se atinge maximul de concentrație pentru compusul cu conținut minim de carbon.

Se poate arăta că se obține o concentrație maximă a alcanilor la un raport CO/H_2 cuprins între 1:1 și 1: 1,25; alchenele prezintă cele mai mari concentrații de echilibru la un raport CO/H_2 de 1: 0,5, iar alcoolii la un raport aproximativ 1.

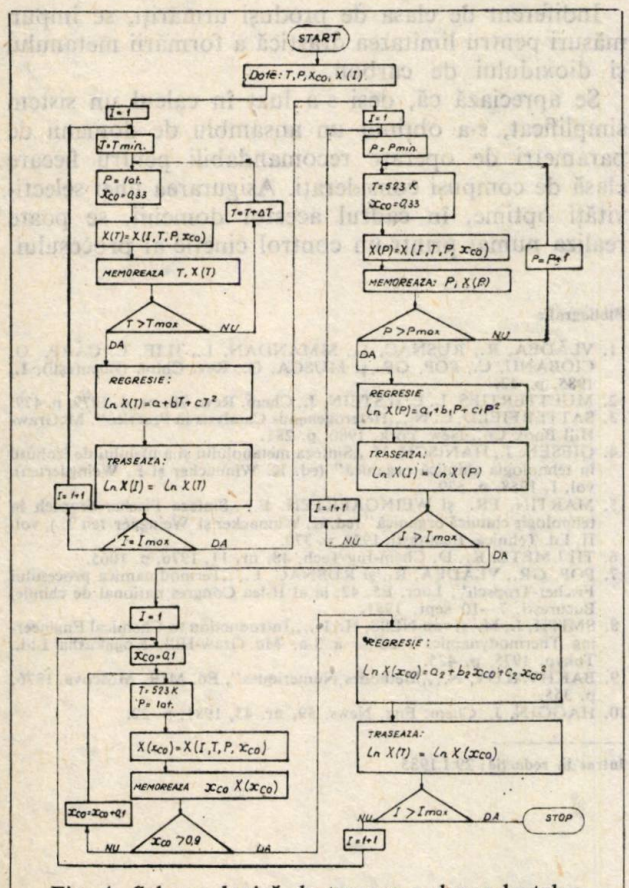


Fig. 4. Schema logică de trasare a dependențelor compoziției de temperatură, presiune și X_{CO}.

Compușii teoretic majoritari sînt metanul și dioxidul de carbon, competiția dintre ei fiind determinată de fracția molară a oxidului de carbon în alimentat.

Din reprezentarea dependenței compoziției sistemului de temperatură (fig. 6) se constată o scădere

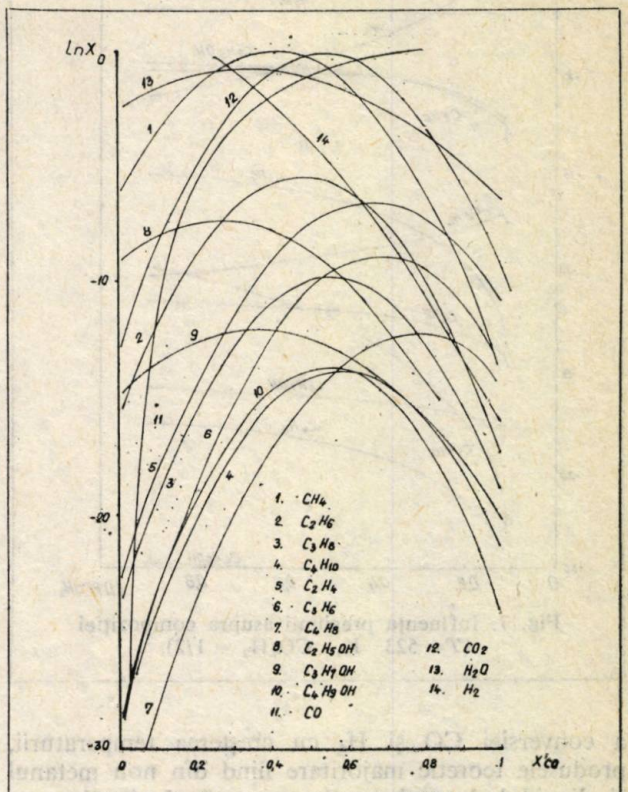


Fig. 5. Influența raportului CO/H_2 asupra compoziției ($P = 0{,}1$ MPa, $T = 523$ K).

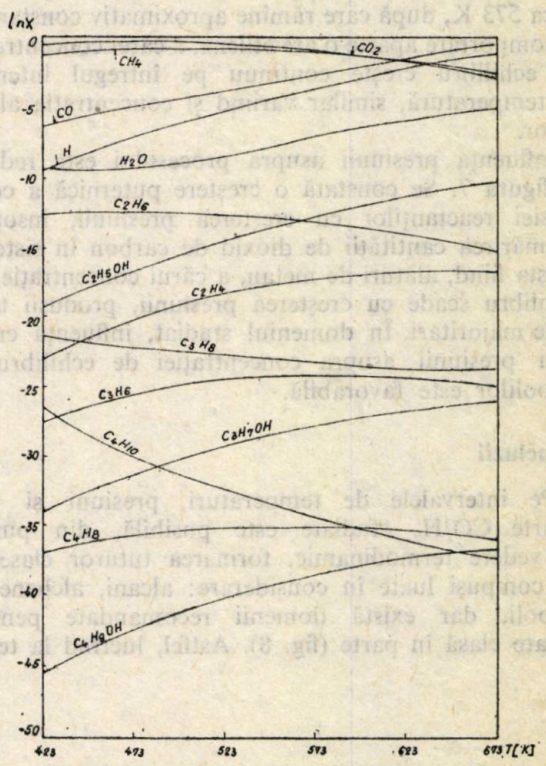


Fig. 6. Influența temperaturii asupra compoziției ($P = 0{,}1$ MPa, $CO/H_2 = 1/2$).

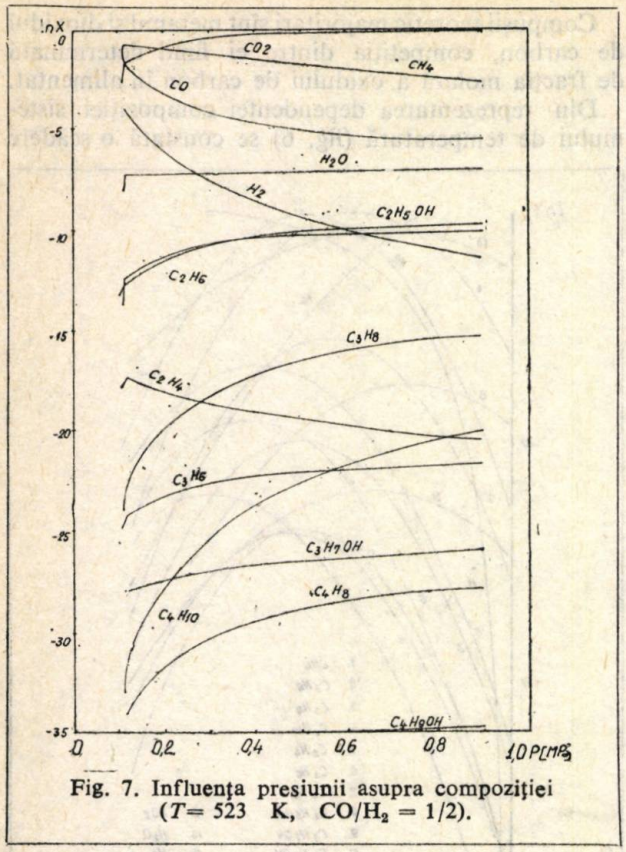


Fig. 7. Influenţa presiunii asupra compoziţiei (T= 523 K, CO/H_2 = 1/2).

a conversiei CO şi H_2 cu creşterea temperaturii, produsele teoretic majoritare fiind din nou metanul şi dioxidul de carbon. Se constată că, în timp ce concentraţia alcanilor scade cu creşterea temperaturii, concentraţia olefinelor prezintă o creştere pînă la circa 573 K, după care rămîne aproximativ constantă. O comportare aparte o are etilena, a cărei concentraţie de echilibru creşte continuu pe întregul interval de temperatură, similar variind şi concentraţia alcoolilor.

Influenţa presiunii asupra procesului este redată în figura 7. Se constată o creştere puternică a conversiei reactanţilor cu creşterea presiunii, însoţită de mărirea cantităţii de dioxid de carbon în sistem, acesta fiind, alături de metan, a cărui concentraţie de echilibru scade cu creşterea presiunii, produşii teoretic majoritari. În domeniul studiat, influenţa creşterii presiunii asupra concentraţiei de echilibru a alcoolilor este favorabilă.

Concluzii

Pe intervalele de temperaturi, presiuni şi rapoarte CO/H_2 studiate este posibilă, din punct de vedere termodinamic, formarea tuturor claselor de compuşi luate în considerare: alcani, alchene şi alcooli, dar există domenii recomandate pentru fiecare clasă în parte (fig. 8). Astfel, lucrînd la tem-

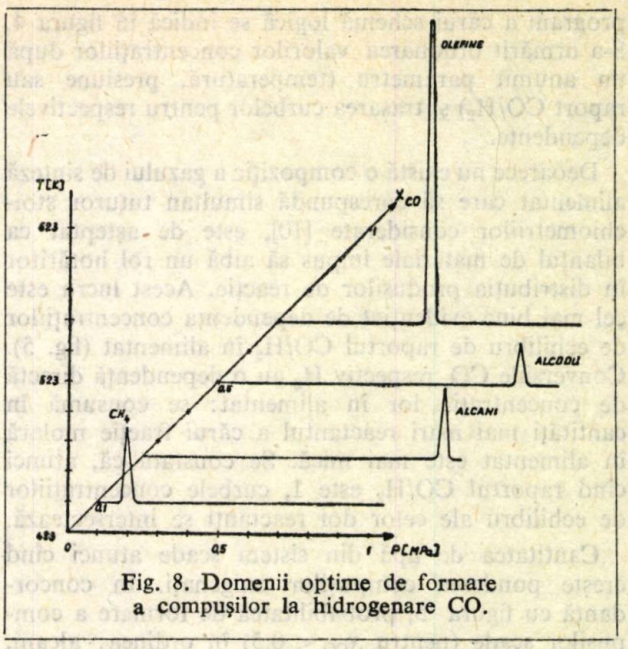


Fig. 8. Domenii optime de formare a compuşilor la hidrogenare CO.

peraturi mici, presiuni mari şi cu amestecuri bogate în hidrogen, se vor obţine preponderent alcani. Tot la presiuni ridicate, dar la temperaturi < 573 K şi utilizînd rapoarte CO/H_2 apropiate de 1:1 pot fi sintetizaţi, în special, alcooli. Pentru olefine se recomandă, din punct de vedere termodinamic, lucrul la presiuni mici şi temperaturi ridicate, folosind amestecuri bogate în oxid de carbon.

Indiferent de clasa de produşi urmăriţi, se impun măsuri pentru limitarea drastică a formării metanului şi dioxidului de carbon.

Se apreciază că, deşi s-a luat în calcul un sistem simplificat, s-a obţinut un ansamblu de domenii de parametri de operare recomandabili pentru fiecare clasă de compuşi consideraţi. Asigurarea unei selectivităţi optime, în cadrul acestor domenii, se poate realiza numai printr-un control cinetic al procesului.

Bibliografie

1. VLĂDEA, R., RUSNAC, L., SIMANDAN, L., ILIE, I., CARP, O, CIOBANU, C., POP, GR. şi MUSCA, G., Rev. Chim. (Bucureşti), 1., 1985, p. 13.
2. MUETTERTIES, L. E. şi STEIN, J., Chem. Rev., 79, nr. 6, 1979, p. 479.
3. SATTERFIELD, C. N.,,,Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Book Co., New York, 1980, p. 281.
4. GIESEN, J., HANISCH, H. ,,Sinteza metanolului şi a uleiului de izobutil în tehnologia chimică organică" (ed. K. Winnacker şi E. Weingaerten), vol. I, 1958, p. 579.
5. MARTIN, FR. şi WEINGAERTEN, E., ,,Sinteza Fischer-Tropsch în tehnologie chimică organică" (ed. K. Winnacker şi Weingaer ten E.), vol. II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958, p. 379.
6. TILLMETZ, K., D. Chem-Ing-Tech, 48, nr. 11, 1976, p. 1065.
7. POP, GR., VLĂDEA, R., şi RUSNAC, L., ,,Termodinamica procesului Fischer-Tropsch", Lucr. E5, 42, la al II-lea Congres naţional de chimie, Bucureşti, 7—10 sept, 1981.
8. SMITH, J., M., şi van NESS, H., N.,,,Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", ediţia a 3-a, Mc Graw-Hill, Kogakusha Ltd., Tokyo, 1975, p. 425.
9. BAKHVALOV, N., ,,Méthodes Numeriques", Ed. MIR, Moscova, 1976, p. 355.
10. HAGGIN, J., Chem. Eng. News, 59, nr. 43, 1981, p. 22.

Intrat în redacţie: 29.I.1985

AURELIAN CĂLUȘARU

Conductibilitatea electrică a compușilor organici

I. Corelația dintre structură și natura speciei excitate

C.Z.: 537.11:547.1

Se descriu tipurile de structuri moleculare polimerice cu duble legături conjugate, în care atomii de carbon sînt reuniți prin legături de tipul orbitalilor sigma *și* pi. *Defectul cel mai comun care se formează în aceste structuri este acela produs de perturbarea succesiunii legăturilor simple și duble prin care se favorizează delocalizarea unui electron și deformarea legăturilor în jurul regiunii deformate. Conducția electrică în aceste materiale se produce în lungul lanțului molecular, deci într-o singură dimensiune. Dubla degenerare a lanțurilor moleculare se poate descrie cu ajutorul unui hamiltonian a cărui stare fundamentală indică o soluție de tip excitație solitonică. Se discută aplicațiile actuale și posibile ale acestor materiale într-un domeniu larg al industriei și tehnicii materialelor electrotehnice și electrochimice.*

The types of polymeric molecular structures with conjugated double bonds are described, in which the carbon atoms are connected by sigma *and* pi *orbitals. The most commun defect which is formed in these structures is the one produced by the perturbation of the simple and double bonds succession, favouring the electron delocalization and bond deformation in the defect region. The electrical conduction in these materials is produced along the molecular chain, therefore in one dimension. The double degeneration of the molecular chains can be described by means of a Hamiltonian, whose fundamental state shows a solution of solution excitation type. The actual and potential applications of these materials in an extended industrial range and also in the technic of the both electronical and electrochemical materials are discussed.*

Описываются типы полимерных молекулярных структур с двоиными соединенными связами в которых атомы углерода объединены связами типа орбиталов сигма и пи. Общий недостаток этих структур вызван нарушением последовательности простых и двоиных связей, что способствует делокализации электрона и деформации связей вокруг деформированной области. Электрическая проводимость в этих материалах проводится вдоль молекулярной цепи, т.э. в едином размере. Двоиную дегенерацию молекулярных цепей можно описать с помощью гамилтоняна, фундаментальное состояние которого указывает растворт типа солитонического возбуждения. Обсуждаются современные и возможные применения этих материалов в широкой области промышленности и техники электротехнических и электрохимических материалов.

Primele lucrări asupra sintezei și proprietăților electrice ale unor substanțe organice au fost inițiate în urma cooperării dintre Melby și Phillips [1]. Acesta din urmă nu a ajuns să-și valorifice prin publicații ideile deosebit de interesante și de pionierat în domeniul, devenit acum vast, al substanțelor organice cu conductibilitate de tip metalic, deoarece a părăsit laboratoarele Du Pont înainte ca cercetările experimentale să fi fost suficient de concludente pentru a permite redactarea unor memorii publicabile [1].

Dr. Ing. AURELIAN CĂLUȘARU, Institutul de Cercetări Chimice, ICECHIM, București.

În perioada din jurul anului 1959, la laboratoarele Du Pont lucrările referitoare la sinteza și proprietățile compușilor policianici căpătaseră o mare extindere. Melby se preocupa de găsirea unor aplicații practice ale acestor compuși. La început nu se sesizase importanța reală a acestui proiect de cercetare. Din acest motiv, lucrările referitoare la compușii policianici se efectuau în cadrul studiilor întreprinse de Phillips asupra unor acizi și baze convenționale ce serveau drept sisteme de cercetare cu ajutorul metodei rezonanței electronice de spin. Inițial a atras atenția sistemul cloranil — diaminoduren (CA/DAD). Spectrele de rezonanță de spin indicau exis-

tenţa unor proprietăţi conductoare electrice şi de aceea Phillips a solicitat lui Gleen Kleper să facă măsurători de rezistivitate asupra acestui material [1]. Rezultatul măsurătorii a fost semnificativ. S-a găsit că la temperatura ambiantă rezistivitatea materialului era 3×10^3 ohm.cm. Aceasta era cea mai mică valoare găsită pînă atunci pentru un compus organic. Dar şi mai surprinzătoare a fost dependenţa rezistivităţii de temperatură, care era caracteristică materialelor semiconductoare. Pe baza acestor date s-a abordat sinteza unei clase de compuşi ai acidului 7, 7, 8, 8-tetracianochinodimetanului (TCNQ) care deriva din cercetările asupra cianocarbonului din departamentul de chimie de la Du Pont. Compuşii obţinuţi aveau caracteristici electrice similare cu CA/DAD, ceea ce a suscitat brusc interesul pentru această direcţie de cercetare.

În acest fel descoperirea sărurilor radical-anionice ale 7, 7, 8, 8-tetracianochinodimetanului a deschis o direcţie nouă de cercetare, care avea să conducă la găsirea unor sisteme cu proprietăţi foarte interesante din punctul de vedere al fizicii solidelor organice. Lucrările efectuate la Du Pont au fost publicate în 1962 [2]. Această lucrare a fost citată de 520 ori în perioada 1962—1983 [1]. În adevăr, pentru perioada apariţiei, lucrarea scotea la iveală proprietăţi electrice neobişnuite. Hertler a găsit un derivat cristalin al TCNQ şi trietilaminei care avea o rezistivitate axială de 0,5 ohm.cm. Determinări similare pe celelalte două axe ale cristalului indicau o anizotropie puternică. Din colaborarea cu grupul de fizicieni, Hertler şi Harder au reuşit să demonstreze că s-a găsit o nouă clasă de complecşi ce conţin un cation, un anion-radical TCNQ şi o moleculă neutră de TCNQ. Această sare de complex ion — radical se exprimă prin formula $M^+(TCNQ)_2^-$, fiind unul dintre reprezentanţii marii clase de semiconductori organici care au fost sintetizaţi ulterior. Dar noutatea descoperirii nu s-a oprit aici. Autorii au înţeles că ar fi deosebit de interesant să se prepare compuşi în care TCNQ să fie în forme diverse. Astfel s-a reuşit să se prepare anionul-radical TCNQ în prezenţa aceleiaşi substanţe neutre, care avea proprietatea de a forma săruri complexe. Ar fi fost însă interesant să se dispună de sărurile simple de tip M^+TCNQ^-, dar la început aceste combinaţii nu au putut fi obţinute. În cele din urmă însă Mahler a preparat compusul Li^+TCNQ^-, sistem stabil, solubil în solvenţi organici. Se pune întrebarea ce semnificaţie avea această reuşită. Faptul prezenta un interes cu totul special, deoarece se stabilizase $TCNQ^-$ sub formă de săruri simple. În felul acesta a fost posibilă sinteza *n*-metilbenzinium $TCNQ^-$ şi acesta a fost primul compus organic sintetizat care avea o conductibilitate de tip metalic. Ulterior interesul pentru acest tip de substanţe a crescut considerabil. Atît la Du Pont, cît şi în alte laboratoare s-a preparat o mare varietate de structuri organice cu conductibilitate de tip metalic.

Anizotropia puternică, menţionată a proprietăţilor electrice în cazul derivatului cristalin al TCNQ şi trietilaminei, sugerează un material cu proprietăţi unidimensionale. Ulterior s-a găsit o serie de polimeri organici, „supraconductori" organici şi tricalcogenuri care manifestă proprietăţi unidimensionale ale conductibilităţii electrice, un domeniu de interes deosebit al fizicii teoretice şi aplicate [3].

Probabilitatea de modificare a proprietăţilor electrice şi optice ale polimerilor deschide o posibilitate importantă de lărgire a domeniului de aplicare a acestor substanţe, care pînă acum s-au dovedit deosebit de interesante sub aspectul proprietăţilor mecanice şi chimice. Dar chiar în momentul de faţă, progresele realizate în sfera proprietăţilor electrice se consideră a fi într-un stadiu incipient [4]. Totuşi faptul de a se fi reuşit să se multiplice conductibilitatea electrică la valori cu 14 ordine de mărime mai mari, avînd valori maxime de ordinul 10^3 $S.cm^{-1}$, permite să se tragă concluzia că se poate vorbi de formarea domeniului nou al „metalelor sintetice".

Moleculele formate din lanţuri de atomi de carbon cu legături duble conjugate oferă modele structurale, deosebit de interesante, pentru tipul de „metale" unidimensionale în care apar fenomene de mare interes în fizica solidului. În primul rînd proprietăţile caracteristice conductorilor tridimensionali sînt considerabil amplificate. Este vorba de anomalia Kohn, conductivitatea electrică şi absorbţia electromagnetică. Dar mai interesante sînt fenomenele noi şi proprietăţile specifice care se manifestă diferit faţă de conductorii obişnuiţi: tranziţia metal — semiconductor, tranziţia Peierls — Frölich, supraconductivitatea excitonică, supraconductivitatea Cooper de singlet şi triplet, undele de densitate de sarcină şi de spin, fazele cu modulaţie incomensurată, coexistenţa specifică de faze, problema solitonilor.

1. Structura polimerilor cu conductibilitate metalică

Proprietăţi electrice interesante au sistemele de lanţuri moleculare cu duble legături conjugate, dintre care cel mai tipic reprezentant este poliacetilena (PA) cu doi izomeri în forma *cis* şi unul în forma *trans*. Poliacetilena se obţine prin polimerizarea acetilenei în prezenţa unor catalizatori specifici. Formele izomere (fig. 1) se găsesc în raporturi care sînt determinate nu numai de natura catalizatorului, ci şi de condiţiile fizico-chimice în care decurge procesul.

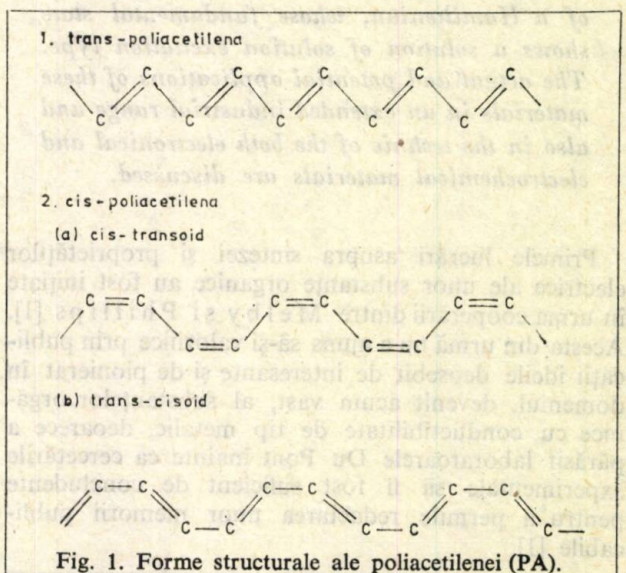


Fig. 1. Forme structurale ale poliacetilenei (PA).

Atomii de carbon în poliacetilenă sînt reuniţi prin legături de tipul orbitalilor σ şi π. În procesul de polimerizare apar numeroase defecte în succesiunea legăturilor din lanţurile moleculare, care perturbă simetria de repetare legătură simplă—legătură dublă, favorizînd astfel delocalizarea unui electron şi deformarea legăturilor în jurul regiunii deformate. Modificările de simetrie ale secvenţei legăturilor chimice şi formarea zonelor perturbate formează oscilatori de vibraţie elastică, cu benzi de frecvenţă bine delimitate, care apar în spectrele de absorbţie în infraroşu. Structura poliacetilenei (PA) este caracteristică materialelor polimerice, fiind formată din fibre care se întrepătrund în mod neregulat şi umplu numai o treime din volumul geometric pe care se extind (fig. 2). Fiecare fibră este formată din lanţuri moleculare de lungimi diferite, dispuse paralel în lungul fibrei. Această structură polimerică fibroasă pune în evidenţă neomogenitatea intrinsecă a masei materialului în care se disting situaţiile următoare: (1) zona corespunzătoare lanţului molecular de la punctul 1 la 2; (2) zona dintre lanţuri între 2 şi 3 şi (3) zona dintre fibre, punctele 3 şi 4, figura 2. Un aspect defavorabil al poliacetilenei îl constituie instabilitatea în timp a acestui material. Este deci necesar să se găsească metode de stabilizare pentru a se putea conta pe un material unitar. Ca un avantaj pentru studiile din fizica solidului se poate considera domeniul de temperatură relativ mare în care poate fi studiată, pînă la temperatura de 300 K.

Alte substanţe cu sisteme moleculare similare sînt: polidiacetilena, poliparafenilenul, polipirolul şi derivaţii acestora (fig. 3). Sînt de remarcat cele două forme ale *cis*-poliacetilenei (fig. 1): *cis*-transoid şi *trans*-cisoid [4].

Este o circumstanţă defavorabilă măsurătorilor de proprietăţi fizice faptul că numai din PA se pot prepara monocristale mari. Celelalte substanţe sînt disponibile numai în stare policristalină sau amorfă. În cele mai multe cazuri substanţele de acest tip sînt izolatoare în stare pură. Tranziţia izolator—conductor metalic se realizează printr-un proces de dopare cu substanţe oxidante sau reducătoare, cu ajutorul cărora se introduc defecte în lanţurile de

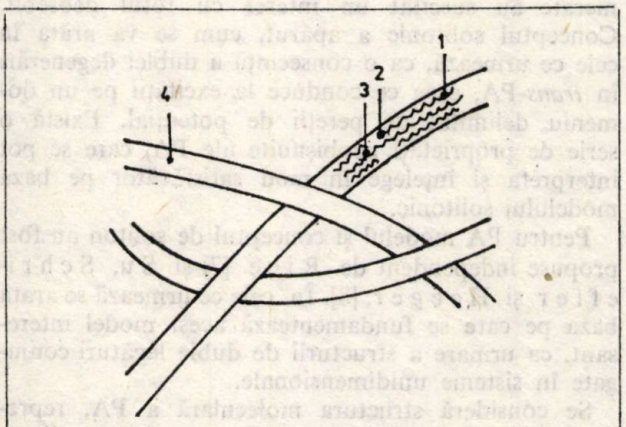


Fig. 2. Structura tipică a PA, formată din macrofibre:
(1—2) puncte situate pe lanţul molecular; *(2—3)* puncte situate pe lanţuri moleculare diferite; *(3—4)* puncte situate pe macrofibre diferite.

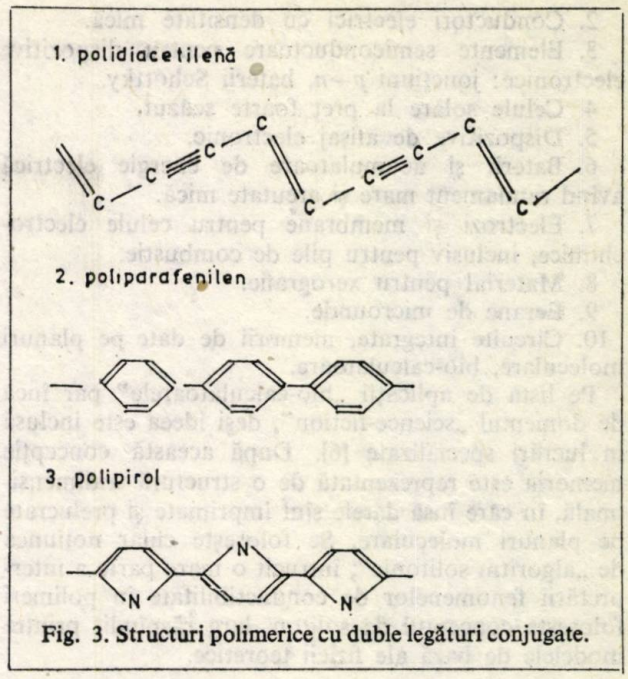


Fig. 3. Structuri polimerice cu duble legături conjugate.

duble legături conjugate. Procedeele practice cele mai simple de dopare constau din menţinerea polimerului în prezenţa unor vapori de substanţe active ca vaporii de iod, AsF_5, vapori de potasiu etc. Alte procedee se bazează pe interacţiunea în fază lichidă sau pe procedee electrochimice.

Un interes special pentru studiul metalelor sintetice îl prezintă polimerul azoturii de sulf, numit politiozil cu formula $(SN)_x$. Acesta are proprietăţi conductoare şi chiar supraconductoare în stare pură. Totuşi în acest caz caracterul unidimensional al proprietăţilor electrice este mai puţin pronunţat decît în cazul *trans*-PA, $(CH)_x$.

PA este structura tipică a polimerilor cu duble legături conjugate. Se mai cunosc însă şi alte feluri de compuşi cu remarcabile proprietăţi electrice. Dintre acestea se pot menţiona structurile grafitice şi compuşii de coordinaţie cu liganzi organici. Se ştie că grafitul formează un sistem planar de duble legături. Prin dopare este posibil să se ridice considerabil conductibilitatea electrică, ce ajunge să fie comparabilă cu a cuprului metalic, dacă se raportează la greutatea de material. Între compuşii cu liganzi organici studii extinse s-au efectuat asupra ftalocianinelor metalice în care se formează punţi de liganzi [5].

2. Aplicaţii posibile ale polimerilor conductori

Se poate prevedea „a priori" că domeniul de aplicare al polimerilor conductori trebuie să fie foarte vast. Chiar în momentul de faţă s-a trecut deja la realizarea de prototipuri de baterii solare, acumulatoare, dispozitive electronice, electrozi în celule electrochimice etc.

O enumerare amănunţită a aplicaţiilor actuale şi previzibile ale substanţelor polimerice cu conductibilitate metalică a fost făcută recent de Roth şi Menke [4], după cum urmează:

1. Materiale antistatice de căptuşeală, materiale de ambalaj etc.

2. Conductori electrici cu densitate mică.
3. Elemente semiconductoare pentru dispozitive electronice: joncţiuni $p-n$, baterii Schottky.
4. Celule solare la preţ foarte scăzut.
5. Dispozitive de afişaj electronic.
6. Baterii şi acumulatoare de energie electrică avînd randament mare şi greutate mică.
7. Electrozi şi membrane pentru celule electrochimice, inclusiv pentru pile de combustie.
8. Material pentru xerografie.
9. Ecrane de microunde.
10. Circuite integrate, memorii de date pe planuri moleculare, bio-calculatoare.

Pe lista de aplicaţii „bio-calculatoarele" par încă de domeniul „science-fiction", deşi ideea este inclusă în lucrări specializate [6]. După această concepţie memoria este reprezentată de o structură tridimensională, în care însă datele sînt imprimate şi prelucrate pe planuri moleculare. Se foloseşte chiar noţiunea de „algoritm solitonic", întrucît o mare parte a interpretării fenomenelor de conductibilitate în polimeri foloseşte conceptul de soliton, larg răspîndit printre modelele de bază ale fizicii teoretice.

3. Legături chimice în molecula de acetilenă şi poliacetilenă

Molecula acetilenei este formal simplă, din punct de vedere clasic, fiind formată din doi atomi reuniţi printr-o legătură triplă, iar fiecare atom de carbon este legat de un atom de hidrogen. Luînd în consideraţie păturile electronice în atomi se poate considera că în legătura dintre atomii de carbon intervine hibridizarea *sp*. Astfel electronii din pătura exterioară, situaţi în stratul al doilea ($n = 2$) se repartizează pe doi orbitali *sp* mult extinşi şi în acelaşi timp pe doi orbitali *p*, mai restrînşi. În distribuţia spaţială a moleculei aceşti orbitali ocupă axele unei triedru ortogonal $[2(sp)_x, p_y, p_z]$. Reunirea orbitalilor *sp* ce derivă de la doi atomi de carbon învecinaţi, odată cu reunirea acestora cu orbitalii *s* ai hidrogenilor, contribuie la constituirea legăturilor puternice σ, coliniare. Reunirea orbitalilor *p* ai atomilor de carbon învecinaţi furnizează în plus doi orbitali moleculari de tip π, a căror legătură este mai slabă. Reprezentarea tipului de legături în molecula de acetilenă este dată în figura 4.

Acetilena poate polimeriza pentru a forma poliacetilenă, datorită posibilităţii de activare a uneia din legăturile π menţionate. Ar exista astfel doi electroni ai orbitalilor π din gruparea CH, care ar putea participa la conducţia electronică. Acest rezultat nu confirmă însă măsurătorile experimentale,

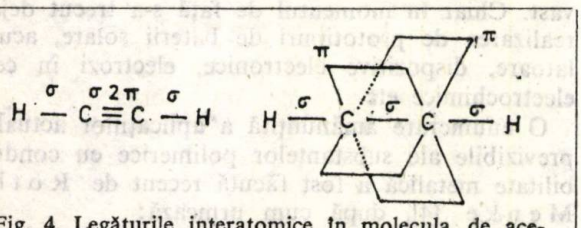


Fig. 4. Legăturile interatomice în molecula de acetilenă.

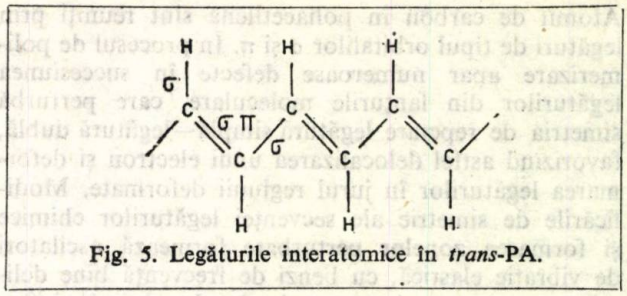


Fig. 5. Legăturile interatomice în *trans*-PA.

care sînt în acord cu existenţa unui singur electron din orbitalul π pe grupa CH. Se admite în acest fel că polimerizarea s-ar putea produce ţinînd seamă de hibridizarea sp^2 a atomilor de carbon, ceea ce conduce la o disponibilitate de trei orbitali sp^2 şi unul *p*. În acest caz orbitalii moleculari sînt 3 σ (unul pe cuplul C—H şi doi pe C—C) şi un singur orbital π (pe cuplul C—C). Acest model de legături chimice este în bun acord cu structura geometrică a lanţului de PA. Ar fi desigur interesant să se dispună şi de tratarea cantitativă a acestui model, pentru a se putea trage toate concluziile care rezultă dintr-o astfel de interpretare şi a se verifica acordul cu datele experimentale. În orice caz pe baza acestui model se poate reprezenta lanţul molecular al PA, forma *trans*, după cum se arată în figura 5. În această situaţie legăturile σ pot fi considerate ca suficient de puternice pentru a constitui banda de valenţă, pe cînd electronii π, după cum se ştie, sînt destul de liberi pentru a constitui banda de conducţie. În acest fel modelul se poate trata în aproximaţia adiabatică.

4. Modelul solitonic de conducţie metalică în compuşi organici

Sistemul de duble legături conjugate ce a fost descris reprezintă o structură deosebit de favorabilă pentru fundamentarea unui tip nou de defect multiplu denumit „soliton". Se menţionează că pînă în 1983 au fost publicate peste 100 articole asupra acestui subiect [4].

Proprietăţile remarcabile electrice, magnetice şi optice, care stau la baza multiplelor aplicaţii enumerate au suscitat un interes cu totul deosebit. Conceptul solitonic a apărut, cum se va arăta în cele ce urmează, ca o consecinţă a dublei degenerări în *trans*-PA, ceea ce conduce la excitaţii pe un domeniu delimitat de pereţii de potenţial. Există o serie de proprietăţi neobişnuite ale PA, care se pot interpreta şi înţelege în mod satisfăcător pe baza modelului solitonic.

Pentru PA modelul şi conceptul de soliton au fost propuse independent de Rice [7] şi Su, Schrieffer şi Heeger [8]. În cele ce urmează se arată baza pe care se fundamentează acest model interesant, ca urmare a structurii de duble legături conjugate în sisteme unidimensionale.

Se consideră structura moleculară a PA, reprezentată în figura 5. Se notează cu *a* distanţa dintre doi atomi învecinaţi de carbon. Limita Fermi este în acest caz $k_F = \pi/2a$; aceasta înseamnă că banda este completată pe jumătate cu electroni, ceea ce poate conferi sistemului proprietăţi electrice conduc-

toare. Trebuie în realitate să se ţină seama că există o alternanţă între legătura simplă şi cea dublă, ceea ce conduce la o dimerizare a reţelei, iar periodicitatea moleculei în ansamblu este 2 a. Electronii de tip π care participă la conducţia electrică sînt reflectaţi pe un potenţial pulsatoriu cu perioada $2a$, formînd unde staţionare în care este prezentă o bandă interzisă la $q = \pm \pi/2a = \pm k_F$. Apare astfel o aşazisă contorsiune Peierls. Aceasta constă din instabilitatea generată de dimerizarea $a \rightarrow 2a$ şi reunirea stărilor electronice $\pm k_F$, ceea ce conduce la formarea unei unde de sarcină cu vectorul de undă $Q = 2\ \pi/2a = 2k_F$. Instabilitatea sau contorsiunea Peierls indică tranziţia de la conducţia metalică la starea de izolator. În figura 6 este reprezentată înjumătăţirea zonei Brillouin în cazul unei tranziţii Peierls de dimerizare.

Există două aspecte sub care se poate considera tranziţia Peierls:

1. Raportul dintre perioada modulării şi parametrul reticular este iraţional; instabilitatea Peierls provine aici de la modularea incomensurată a reţelei cristaline, care în acest caz este unidimensională, producîndu-se unde de sarcină cu fază mobilă, continuu variabilă, în care conducţia electrică se produce fără pierderi. Din acest motiv este raţional să se considere posibilitatea găsirii supraconductorilor unidimensionali, ceea ce conferă şi mai mult caracterul metalic al conductibilităţii substanţei organice.

2. În cazul dimerizării, raportul $2\ a/a' = 2$ şi deci instabilitatea Peierls provine de la modularea comensurată a reţelei cristaline; în această situaţie PA este un material semiconductor. S-a constatat experimental că reţeaua PA pură este dimerizată. În acest scop s-au folosit mai multe metode: spectroscopia Raman, difracţia de raze X pe probe normale şi difracţia de neutroni pe probe deuterate.

Existenţa dimerizării lanţurilor de PA face să apară o dublă degenerare, după cum rezultă din figura 7. Această degenerare se poate descrie cu ajutorul hamiltonianului [7—10]:

$$H = \sum_n [-t_0 + (u_{n+1} - u_n)]\left(c^+_{n+1}c_n + c^+_n c_{n+1}\right) + \\ + \frac{M}{2}\sum_n \dot{u}_n^2 + \frac{k}{2}\sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \qquad (1)$$

în care u_n este, conform notaţiei din figura 5, deplasarea cuplului CH cu masa M, k este constanta elastică dintre cuplurile CH şi t_0 integrala de salt („hopping") modulată de vibraţiile reţelei cu parametrul α.

Pentru a determina starea fundamentală a hamiltonianului menţionat se ia în considerare tipul de

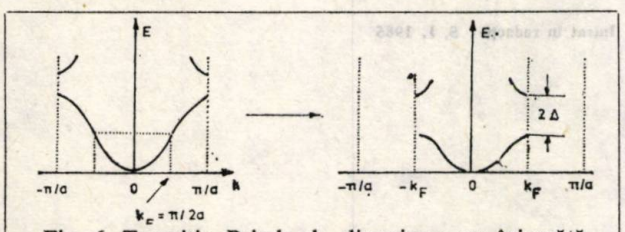


Fig. 6. Tranziţia Peierls de dimerizare cu înjumătăţirea zonei Brillouin.

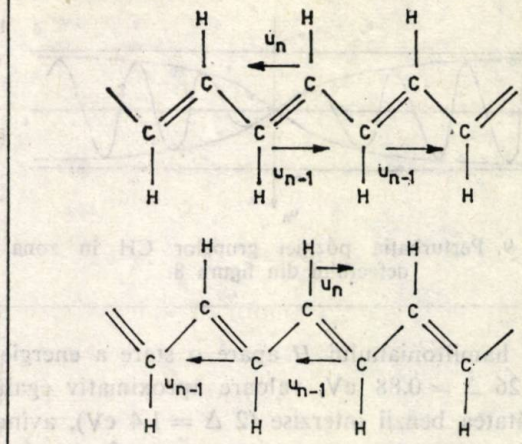


Fig. 7. Dubla degenerare caracteristică structurilor cu duble legături conjugate (cazul PA).

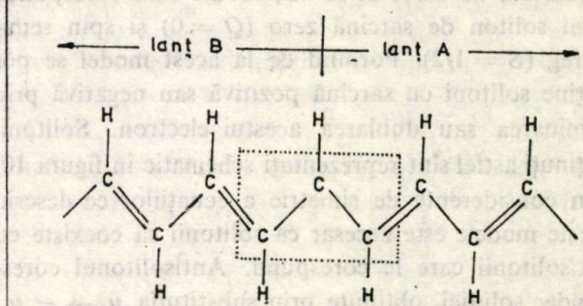


Fig. 8. Defect de legătură în structura cu duble legături conjugate.

degenerare a defectului A—B reprezentat în figura 8. Banda electronică interzisă este de tipul semiconductor Peierls şi anume $2\ \Delta = 1{,}4$ eV, valoare confirmată de determinările optice de absorbţie. În acest caz starea fundamentală a hamiltonianului H în PA, caracteristică degenerării A—B este:

$$u_m = (-1)^n\, u_0 \qquad (2)$$

unde $u_0 = \pm 0{,}042$Å.

Defectul A—B, schematizat în figura 8, apare des în procesul de polimerizare a acetilenei. Caracteristică acestui defect este distorsiunea puternică a legăturilor $\sigma - \pi$, din cauza amestecării acestor legături. Este deci normal să se considere apariţia unor stări noi pentru localizarea electronului neîmperechiat al atomului de carbon situat în centrul defectului.

Pentru starea fundamentală a hamiltonianului H, în care condiţiile la limită sînt deduse din modelul defectului A—B, se obţine relaţia:

$$u_n = (-1)^n\, u_0\, th\,(n/l) \qquad (3)$$

Reprezentarea grafică a acestei relaţii este dată în figura 9, din care rezultă că este vorba de o soluţie de tip „kink" solitonic, adică de un soliton topologic de amplitudine, la care limita de oscilaţie este definită de periodicitatea legăturilor simple şi duble. În relaţia (3) l reprezintă lărgimea limitei de oscilaţie menţionată. În cazul PA, $l = 7$. Simultan cu această distorsiune a legăturilor interatomice, în

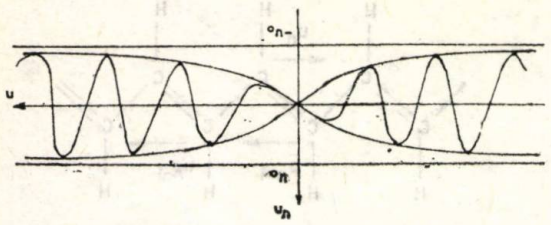


Fig. 9. Perturbația poziției grupelor CH în zona defectului din figura 8.

Fig. 10. Reprezentarea schematică a solitonilor în PA (Q, sarcina; S, spinul).

spectrul hamiltonianului H apare o stare a energiei $E_S = 1{,}26\ \Delta = 0{,}88$ eV, valoare aproximativ egală cu jumătatea benzii interzise ($2\ \Delta = 1{,}4$ eV), avînd două orientări ale spinului electronic. În această stare se poate situa electronul impar din regiunea delimitată de defectul A—B, model care corespunde unui soliton de sarcină zero ($Q = 0$) și spin semiîntreg ($S = 1/2$). Pornind de la acest model se pot obține solitoni cu sarcină pozitivă sau negativă prin eliminarea sau dublarea acestui electron. Solitonii obținuți astfel sînt reprezentați schematic în figura 10. Din considerente de simetrie a ecuațiilor ce descriu aceste modele este necesar ca solitonii să coexiste cu antisolitonii care le corespund. Antisolitonul corespunde soluției obținute prin substituția $u_0 \rightarrow -u_0$.

S-a obținut astfel un rezultat important pentru a determina modele de conducție în PA. În conformitate cu acest rezultat se constată că datorită cuplaului electron—fonon, foarte puternic într-o rețea unidimensională (ceea ce duce la apariția tranziției Peierls), apare un nou tip de excitații elementare, reprezentate de solitoni, respectiv antisolitoni. Acest tip de excitații se adaugă acelora care sînt cunoscute în semiconductorii obișnuiți, electroni, goluri și fononi. În cazul PA solitonii au o masă de circa șase ori masa electronică, ceea ce arată că acești solitoni sînt suficient de ușori pentru a se comporta ca particule cuantice.

În privința verificării experimentale a existenței excitațiilor solitonice în PA, trebuie să se menționeze din capul locului că datele existente oferă un bun acord calitativ cu acest interesant model. Acordul cantitativ este greu de verificat în acest caz și de aceea se recunoaște că s-a putut demonstra în mod convingător pînă în prezent existența excitațiilor de tip soliton—antisoliton.

Concluzii

1. Conductibilitatea electrică a compușilor organici, descoperită în jurul anului 1959 a avut o dezvoltare ascendentă, devenind o ramură independentă, cunoscută sub numele de „metale sintetice".

2. S-au găsit și se prevăd numeroase aplicații practice, mergînd de la căptușeli antistatice, la dispozitive electrochimice și electrice de tip nou, cu perspective mari de a concura materialele folosite în prezent.

3. Se prevede apariția unor capitole speciale în disciplinile electrochimice, unde, alături de aplicațiile practice menționate, se pot formula interpretări noi asupra interfeței (metal sintetic) / (soluție de electrolit).

4. Metalele sintetice reprezintă sisteme ce au conductivitate în spații cu un număr mic de dimensiuni (1 sau 2). Aceste sisteme prezintă mare interes pentru fizica teoretică, deoarece se pot găsi soluții exacte, datorită simplificării numărului coordonatelor.

Bibliografie

1. MELBY, L. R., Current Contents, 22 nr. 39, septembrie, 1982.
2. MELBY, L. R., HARDER, R. J., HERTLER, W. R., MAHLER, W., BENSON, R. E. și MOCHEL, W. E., J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 3374.
3. BERNASCONI, I. și SCHNEIDER, T. (Editori), Physics in One Dimension, Proceedings of the Freiburg Conference (1980), Springer Verlag, 1981.
4. ROTH, S. și MENKE, K., Naturwissenschaften, **70**, 1983, p. 550.
5. HANACK, M., PAWLOVSKI, G., Naturwissenschaften, **69**, 1982, p. 266.
6. CARTER, F. L. (Editor), Molecular Electronic Devices, New York, Dekker, 1982.
7. RICE, M. J., Phys. Lett., 71 Á, 1979, p. 152.
8. SU. W. P., SCHRIEFFER, J. R. și HEEGER, A. J., Phys. Rev. Lett., **42**, 1979, p. 1698; idem, Phys. Rev., B **22**, 1980, p. 2099.
9. SU W. P., KIVELSON, S. și SCHRIEFFER J., R., Physics in One Dimension, Proceedings of the Freiburg Conference (1980), Springer Verlag, 1981.
10. APOSTOL, M., Studii și Cercet. Fiz. (București), 35 nr. 8, 1983, p. 681; idem, Teză de doctorat, Inst. Central Fiz., București, 1984.

Intrat în redacție: 5, I. 1985

MARIUS MĂTIEŞ
RADU BACALOGLU
IOSIF GROS
RICHARD F. PAPE
KŐRŐSI LASZLO

Studiul cinetic al reacţiilor de esterificare

I. Cinetica şi mecanismul reacţiei de esterificare a alcoolilor monohidroxilici cu acizi monocarboxilici

C.Z.: 66.095.1:541.124

Legea cinetică a reacţiei de esterificare a acizilor cu alcooli superiori în condiţii tehnologice corespunde cu ordinul de reacţie 1,5 faţă de acid şi 1 faţă de alcool. Constantele de viteză depind de lungimea relativă a catenei acidului şi alcoolului avînd valori maxime pentru o catenă cu 4—6 atomi de carbon mai mare a acidului faţă de cea a alcoolului. Rezultatele sînt interpretate admiţînd asocierea prin legături de proton a acizilor şi ordonarea catenelor alifatice în soluţie.

The kinetic law of the esterification of high carboxylic acids with alcohols in technological conditions coresponds to a 1.5 reaction order for the acid and 1 for the alcohol. The rate constants are function of the relative length of the aliphatic chains of the acid and alcohol. The maximum value of the rate constant corresponds to a alcohol aliphatic chain bigger with 2—3 carbon atoms as the acid aliphatic chain. These results are interpreted taking into accont the hydrogen bond association of acids and the ordering of aliphatic chains in solution.

Кинетический закон реакции этерификации кислот с высшими спиртами в технологических условиях соответствует порядку реакции 1,5 по отношению к кислоте и 1 по отношению к спирту. Константы скорости зависят от относительной длины цепи кислоты и спирта, имея максимальное значение для цепей с 2—3 углеродными атомами больше у кислоты чем у спирта. Результаты интерпретируются допуская ассоциацию кислот через водородные связи и упорядочение алифатических цепей в растворе.

Cinetica şi mecanismul reacţiilor de esterificare au constituit obiectul unor cercetări susţinute începînd cu cele devenite clasice, ale şcolii lui C. K. Ingold [1].

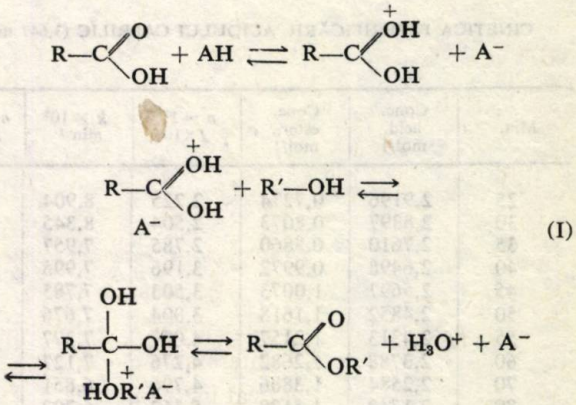
Mecanismul proceselor de esterificare este, în general, bine cunoscut [2,3]. În funcţie de modul de scindare a moleculei de ester, se cunosc reacţii de scindare acil-oxigen şi alchil-oxigen. În mod obişnuit, reacţiile au un curs bimolecular, dar se cunosc şi unele cazuri speciale în care decurg monomolecular.

În cazul esterificării acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxilici, este uşor de prevăzut un mecanism de reacţie bimolecular în două etape şi cataliză acidă (reacţia I).

Condiţiile în care au fost, în general, studiate cinetic reacţiile de esterificare — temperaturi scăzute, prezenţa catalitică a unui acid tare, exces mare de alcool—, nu corespund, de regulă, cu cele tehnologice.

Acizii, deşi au o acţiune catalitică demonstrată asupra procesului de esterificare, sînt, în general, evitaţi tehnologic. Îndepărtarea acizilor din amestecul reactant după esterificare este un proces complicat, care încarcă inutil costurile.

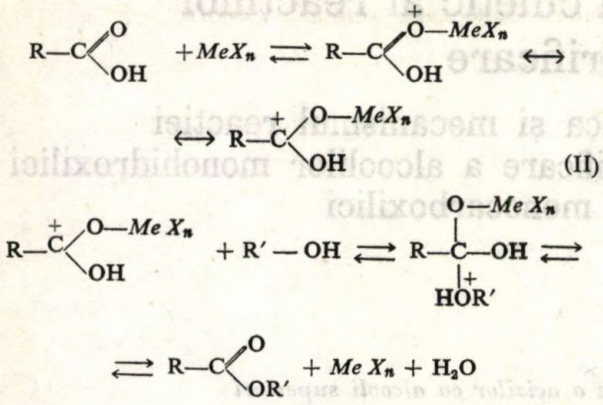
Ing. MARIUS MĂTIEŞ, dr. ing. IOSIF GROS şi dr. ing. RICHARD F. PAPE, ICECHIM, Bucureşti, Centrul de Cercetări Materiale Plastice. Laborator Timişoara.
Dr. ing. RADU BACALOGLU şi ing. KŐRŐSI LASZLO, Institutul Politehnic „Traian Vuia"—Timişoara. Facultatea de Inginerie Chimică.



(I)

La temperaturi relativ ridicate, se pot utiliza cu succes agenţi electrofili, cum ar fi, de exemplu: $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPh)_4$, $(EtO)_2Ti(OAc)_2$, $SnCl_2$, $Sn(OOC(CH_2)_7CH_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $AlEt_3$, $i\text{-}Bu_3Al$, $Hg(CH_3COO)_2$, Ph_3P, care în esenţă sînt combinaţii avînd un atom deficitar în electroni cu orbitali de energie joasă vacanţi [4—8].

Aceştia pot complexa la nivelul atomului de oxigen carbonilic din acizii carboxilici, mărind astfel caracterul electrofil al atomului de carbon:



(II)

Rezultate experimentale

Reacţia de esterificare a acizilor monocarboxilici cu alcooli monohidroxilici a fost urmărită în condiţii de deplasare a echilibrului spre produse, prin îndepărtarea continuă a apei de reacţie formată, la 150—170°C, în curent de azot uscat. Au fost prelevate probe din timp în timp, care au fost răcite brusc şi titrate automat potenţiometric, în soluţie alcoolică, pentru dozarea acidului nereacţionat. Cunoscînd concentraţia acidului reacţionat în fiecare moment al procesului, a fost posibilă calcularea constantei de viteză.

Prima încercare în acest scop a fost efectuată pe baza expresiei cinetice de ordinul 2, cunoscută ca fiind adecvată pentru reacţii de esterificare în exces de alcool, în soluţii relativ diluate. În cazul concentraţiilor mari de acizi, la temperaturi ridicate, s-a constatat, însă, că pe această cale nu se pot obţine constante de viteză a căror valoare să nu depindă de gradul de conversie.

Pentru găsirea expresiei cinetice adecuate s-au efectuat calcule succesive pentru diverse expresii cinetice integrate. Cea mai bună strategie pentru găsirea legii cinetice porneşte de la un experiment în care concentraţiile tuturor reactanţilor sînt egale.

Un astfel de proces este descris de o expresie cinetică de forma:

$$-\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n \qquad (1)$$

unde n este ordinul global de reacţie al procesului. Expresia (1) este direct integrabilă, obţinîndu-se relaţia:

$$kt = \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right) \qquad (2)$$

Această expresie poate fi particularizată pentru diferite valori ale lui n.

Există două metode diferite de a stabili concordanţa dintre expresia legii cinetice şi datele experimentale într-un proces dat. Prima presupune calculul constantelor de viteză pentru fiecare moment şi compararea rezultatelor între ele, iar cea de-a doua foloseşte reprezentarea grafică a expresiei:

$$I = \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right)$$

în funcţie de timp şi calcularea pantei dreptei astfel obţinute.

Tabelul 1

CINETICA ESTERIFICĂRII ACIDULUI CAPRILIC (3,647 moli/l) CU 2-ETILHEXANOL (3,644 mol/l) LA 160°C. ESTIMAREA ORDINULUI GLOBAL DE REACŢIE

Min.	Conc. acid, mol/l	Conc. ester., mol/l	$n = 1$[1] $I \times 10$	$k \times 10^3$ min^{-1}	$n = 2{,}5$[2] $I \times 10^2$	$k \times 10^3$, $I^{1,5}/mol^{1,5} \cdot min$	$n = 3$[2] $I \times 10^2$	$k \times 10^4$, $I^2/mol^2 \cdot min$	$n = 4$[2] $I \times 10^2$	$k \times 10^4$, $I^3/mol^3 \cdot min$
25	2,9196	0,7274	2,225	8,904	3,797	1,519	2,110	8,442	6,538	2,615
30	2,8397	0,8073	2,504	8,345	4,366	1,455	2,446	8,115	7,704	2,568
35	2,7610	0,8860	2,785	7,957	4,967	1,419	2,805	8,015	8,988	2,568
40	2,6498	0,9972	3,196	7,995	5,893	1,473	3,368	8,421	11,073	2,768
45	2,5697	1,0073	3,503	7,785	6,623	1,472	3,820	8,489	12,806	2,846
50	2,4852	1,1618	3,804	7,676	7,457	1,491	4,345	8,690	14,886	2,977
55	2,4313	1,2157	4,057	7,377	8,027	1,459	4,709	8,562	16,367	2,976
60	2,3788	1,2682	4,276	7,127	8,614	1,486	5,087	8,479	17,942	2,990
70	2,2584	1,3886	4,796	6,851	10,089	1,441	6,057	8,653	22,132	3,162
80	2,1342	1,5128	5,362	6,702	11,833	1,479	7,234	9,043	27,504	3,438
90	1,9977	1,6493	6,023	6,669	14,066	1,562	8,790	9,767	35,053	3,895
100	1,9196	1,7274	6,422	6,423	15,526	1,552	9,833	9,834	40,389	4,039
110	1,8368	1,8102	6,864	6,240	17,244	1,567	11,089	10,080	47,082	4,280
120	1,7685	1,8785	7,244	6,036	18,814	1,568	12,259	10,216	53,587	4,465
130	1,6932	1,9538	7,676	5,907	20,732	1,594	13,718	10,552	62,028	4,771
140	1,6413	2,0057	7,991	5,707	22,183	1,584	14,843	10,601	68,783	4,913
150	1,5811	2,0659	8,365	5,558	24,017	1,601	16,288	10,860	77,771	5,185
160	1,5199	2,1271	8,760	5,475	26,069	1,629	17,938	11,210	88,429	5,526
170	1,4868	2,1602	8,981	5,283	27,267	1,604	18,916	11,130	94,946	5,585

[1] Forma diferenţială: $-\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$; forma integrală: $I = \ln\frac{a}{a-x} = kt$

[2] Forma diferenţială: $-\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n$; forma integrală: $I = \frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} = kt$, unde n este ordinul global de reacţie

Tabelul 2

CRITERIUL DE ALEGERE A ORDINULUI DE REACȚIE GLOBAL PENTRU ESTERIFICAREA ACIDULUI CAPRILIC (3,647 mol/l) CU 2-ETILHEXANOL (3,644 mol/l) LA 160°C

Ordinul de reacție	1	2,5	3	4
Ordonata în origine, %	+15,19	—3,30	—8,33	—16,43
Coeficient de corelare	0,9947	0,9993	0,9974	0,9889
k prin corelare$\times 10^3$	4,756	1,654	1,178	0,6087
k mediu$\times 10^3$	6,245	1,521	0,943	0,3767
Varianța probei$\times 10^3$	±1,064	±0,067	±0,1095	±0,1052
Varianța probei, %	±15,5	±4,4	±11,6	±27,9
Dimensiunile lui k	l/min	$l^{1,5}/mol^{1,5}min$	l^2/mol^2min.	l^3/mol^3min.

Ambele metode au fost ilustrate pentru esterificarea acidului caprilic cu 2-etilhexanol, la 160°C. Modificarea concentrației acidului în timp, ca și rezultatele de calcul pentru ordinele de reacție 1, 2,5 3 și 4 sînt cuprinse în tabelul 1. Alături de concentrația acidului și esterului în fiecare moment se redă și valoarea expresiei I, respectiv constantele obținute prin împărțirea acesteia la timp.

Pentru un ordin de reacție adecvat, reprezentarea grafică a variației expresiei integrate I în funcție de timp trebuie să fie o dreaptă care trece prin origine. Coeficientul de corelare, poate fi un criteriu de respectare a linearității. Valoarea lui nu trebuie să fie mai mică de 0,98.

Dezavantajul utilizării acestui criteriu constă în faptul că este relativ puțin sensibil la neconcordanța dintre ordinul de reacție real și cel calculat și că nu dă nici un fel de indicații asupra modului în care trebuie modificate acestea pentru o concordanță mai bună.

Din tabelul 2, care prezintă rezultatele corelării datelor existente în tabelul 1, se observă că, pentru un ordin global de reacție între 1 și 4, coeficientul de corelare se modifică doar între 0,9889 și 0,9993, fiind cu puțin mai mare în cazul ordinului de reacție 2,5.

Dacă ordinul de reacție este corespunzător, dreapta de corelare trece prin origine. În cazul unor ordine de reacție prea mari, punctele experimentale se dispun deasupra acestei linii, ceea ce duce la o ordonată în origine negativă. În mod invers, în cazul unor ordine de reacție prea mici, și obține o ordonată în origine pozitivă (fig. 1). Exprimînd în procente ordonata în origine față de valoarea maximă reprezentată, se poate aprecia măsura în care ordinul de reacție global corespunde și cum trebuie să fie modificat astfel încît să se obțină o lege cinetică mai corespunzătoare.

Pentru conversii de 80—90%, ordonata în origine nu trebuie să depășească 3—6% din valoarea maximă a expresiei integrate I.

Constantele de viteză calculate pentru diverse momente ale reacției trebuie să se găsească în jurul aceleiași valori, cu o abatere de cel mult 10—15%. Pentru ordine de reacție prea mari, constantele cresc, iar pentru ordine de reacție prea mici descresc odată cu creșterea conversiei. Abaterea standard a mediei, calculată cu formula:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_1^n (k_1 - \bar{k})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n k_i^2 - \left(\sum_1^n k_i\right)^{2/n}}{n-1}} \quad (3)$$

nu trebuie să depășească 10% din media valorii constantelor.

Din tabelul 2 rezultă că, față de criteriile menționate, ordinul global 2,5 dă satisfacție în măsura cea mai mare în cazul reacției de esterificare a acidului caprilic cu 2-etilhexanol.

După stabilirea ordinului de reacție global, trebuie efectuate o serie de experimente cu concentrații cît mai diferite de reactanți. Se vor efectua, apoi, calcule

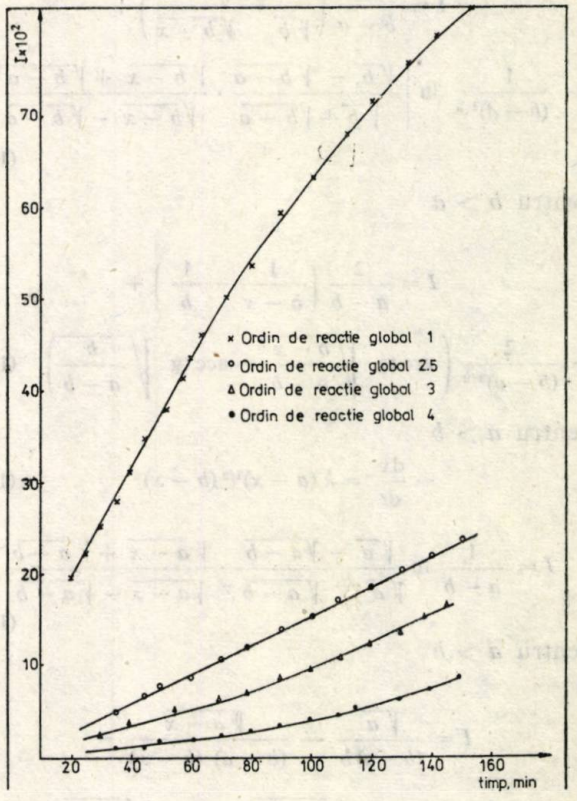


Fig. 1. Modificarea expresiei integrate I (2) în funcție de timp la esterificarea acidului caprilic (3,647 moli/l) cu 2-etilhexanol (3,644 moli/l), la 160 °C.

similare cu cele arătate pentru toate expresiile cinetice posibile, corespunzătoare ordinului global de reacție stabilit.

În cazul reacției 2-etilhexanolului cu acid caprilic, se pot utiliza următoarele expresii:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{5/2} \tag{4}$$

$$I = \frac{1}{2{,}5-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{1,5}} - \frac{1}{a^{1,5}}\right] \tag{5}$$

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2}(b-x) \tag{6}$$

$$I = \frac{2}{a-b}\left(\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{1}{\sqrt{a-x}}\right) + \frac{1}{(a-b)^{3/2}} \ln\left|\frac{\sqrt{a}-\sqrt{a-b}}{\sqrt{a}+\sqrt{a-b}} \cdot \frac{\sqrt{a-x}+\sqrt{a-b}}{\sqrt{a-x}-\sqrt{a-b}}\right| \tag{7}$$

pentru $a > b$

și:

$$I = \frac{2}{b-a}\left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}\right) + \frac{2}{(b-a)^{3/2}}\left(\text{arc tg}\sqrt{\frac{a-x}{b-a}} - \text{arc tg}\sqrt{\frac{a}{b-a}}\right) \tag{8}$$

pentru $b > a$

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^{3/2} \tag{9}$$

$$I = \frac{2}{b-a}\left(\frac{1}{\sqrt{b}} - \frac{1}{\sqrt{b-x}}\right) + \frac{1}{(b-a)^{1,5}} \ln\left|\frac{\sqrt{b}-\sqrt{b-a}}{\sqrt{b}+\sqrt{b-a}} \cdot \frac{\sqrt{b-x}+\sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x}-\sqrt{b-a}}\right| \tag{10}$$

pentru $b > a$

și

$$I = \frac{2}{a-b}\left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b}\right) + \frac{2}{(b-a)^{3/2}}\left(\text{arc tg}\sqrt{\frac{b-x}{a-b}} - \text{acc tg}\sqrt{\frac{b}{a-b}}\right) \tag{11}$$

pentru $a > b$

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{1/2}(b-x)^2 \tag{12}$$

$$I = \frac{1}{a-b} \ln \frac{\sqrt{a}-\sqrt{a-b}}{\sqrt{a}+\sqrt{a-b}} \cdot \frac{\sqrt{a-x}+\sqrt{a-b}}{\sqrt{a-x}-\sqrt{a-b}} \tag{13}$$

pentru $a > b$

și

$$I = \frac{\sqrt{a}}{(b-a)b} - \frac{\sqrt{a-x}}{(b-a)(b-x)} - \frac{1}{(b-a)^{3/2}}\left(\text{arc tg}\sqrt{\frac{a-x}{b-a}} - \text{arc tg}\sqrt{\frac{a}{b-a}}\right) \tag{14}$$

pentru $b > a$

Tabelul 3

ESTIMAREA ORDINULUI DE REACȚIE A REACTANȚILOR PENTRU ESTERIFICAREA ACIDULUI CAPRILIC CU 2-ETILHEXANOL LA 160°C

Legea cinetică	$(a-x)^{5/2}$		$(a-x)^{3/2}(b-x)$		$(a-x)(b-x)^{3/2}$		$(a-x)^{1/2}(b-x)^2$		$(a-x)^2(b-x)^{1/2}$		
Concentrația acidului caprilic	3,647	2,473	2,465	4,774	2,473	2,465	4,773	2,473	2,465	4,773	2,473	2,465	4,773
Concentrația 2-etilhexanolului	3,644	4,942	4,951	2,397	4,942	4,951	2,396	4,942	4,951	2,396	4,942	4,951	2,396
Ordonata în origine, %	−3,3	0,6	−4,85	−3,13	3,14	−7,32	−7,59	9,92	0,81	4,07	9,95	1,36	4,42
Coeficientul de corelare	0,9993	0,9994	0,9960	0,9976	0,9985	0,9980	0,9938	0,9915	0,9960	0,9966	0,9927	0,9987	0,9950
k prin corelare $\times 10^3$	1,654	1,507	1,704	1,692	0,5736	0,8153	4,351	0,4133	0,6150	7,019	2,724	4,034	1,093
k mediu $\times 10^3$	1,521	1,55	1,629	1,501	0,6515	0,6764	3,397	0,6017	0,6248	7,906	4,010	4,158	1,236
Varianța probei $\times 10^3$	0,067	0,091	0,120	0,126	0,0606	0,0705	0,509	0,1285	0,0180	0,571	0,901	0,119	0,084

Tabelul 4

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI ACIDULUI CAPRILIC ȘI PELARGONIC CU 2-ETILHEXANOL, LA DIVERSE TEMPERATURI; EXPRESIA CINETICĂ [6—8]

Acidul	Concentrația	Concentrație 2-etilhexanol	Temperatură, °C	$k \cdot 10^3$	ΔH^*, kJ/mol	ΔS^* J/mol . K
Caprilic	2,47	4,95	150	0,883		
	2,47	4,95	160	1,595*	75,7	—118,0
	2,47	4,95	170	2,415		
Pelargonic	2,39	4,78	150	1,260		
	2,39	4,78	160	1,578	49,3	—178,0
	2,39	4,78	170	2,460		

* Valoarea medie din tabelul 3.

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 (b-x)^{1/2} \qquad (15)$$

$$I = \frac{1}{b-a} \ln \frac{\sqrt{b} - \sqrt{b-a}}{\sqrt{b} + \sqrt{b-a}} \cdot \frac{\sqrt{b-x} + \sqrt{b-a}}{\sqrt{b-x} - \sqrt{b-a}} \qquad (16)$$

pentru $b > a$

și;

$$I = \frac{b}{(a-b)a} - \frac{b-x}{(a-b)(a-x)} - \frac{1}{(a-b)^{3/2}} \left(\text{arc tg} \sqrt{\frac{b-x}{a-b}} - \text{arc tg} \sqrt{\frac{b}{a-b}} \right) \qquad (17)$$

pentru $a > b$; unde a reprezintă concentrația inițială a acidului, iar b a alcoolului.

În tabelul 3 sînt cuprinse constantele de viteză k calculate din corelarea liniară I ca funcție de t, precum și din media valorilor k determinate în diverse momente. Utilizînd aceleași criterii, dar mai cu seamă comparînd valorile constantelor obținute între ele, se poate deduce care dintre legile cinetice este cea mai corespunzătoare.

Expresia cinetică cea mai exactă trebuie să ducă la constante de viteză de aceeași valoare, pentru rapoarte diferite ale reactanților constante egale cu cele calculate pentru ordinul global de reacție în determinările în care concentrația tuturor reactanților este egală.

Din examinarea tabelului 3 rezultă că acesta este cazul pentru expresiile cinetice 6,7 și 8. În toate celelalte cazuri, constantele de viteză sînt foarte diferite în cazul unor rapoarte molare diferențiate între reactanți.

Ordinul de reacție stabilit corespunde, deci, cu 1,5 pentru acid și 1 pentru alcool, expresia cinetică pentru condițiile date în experimentul din tabelul 3 fiind:

$$-\frac{dx}{dt} = 1{,}595 \cdot 10^{-3} (a-x)^{1.5} (b-x)^1 \qquad (18)$$

Expresia cinetică stabilită a permis calcularea constantelor de viteză ale reacției acidului caprilic și acidului pelargonic cu 2-etilhexanol, la un raport molar 1/2 acid/alcool, la diverse temperaturi. Datele sînt cuprinse în tabelul 4. După cum se observă, deși viteza de reacție este, în general, mică, energia de activare a procesului are o valoare medie, entropia de activare fiind, însă, foarte scăzută.

Aceasta corespunde cu o ordine foarte avansată a stării de tranziție față de starea inițială. În tabelul 5 sînt cuprinse constantele de viteză ale reacției 2-etilhexanolului cu acizi saturați, avînd un număr progresiv crescător de atomi de carbon în moleculă. După cum se observă, constantele de viteză sînt

Tabelul 5

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI 2-ETILHEXANOLULUI CU DIVERȘI ACIZI ORGANICI, LA UN RAPORT MOLAR ACID/ALCOOL DE 1/2 ȘI O TEMPERATURĂ DE 160°

Acidul	C_n	$k \times 10^3$
Butiric	4	1,10
Valerianic	5	1,21
Caproic	6	1,29
Oenantic	7	1,38
Caprilic	8	1,60
Pelargonic	9	1,60
Caprinic	10	1,54
Lauric	12	2,00
Miristic	14	1,93
Palmitic	16	1,67
Stearic	18	1,67

Tabelul 6

CONSTANTELE DE VITEZĂ ALE REACȚIEI ALCOOLULUI STEARILIC CU DIVERȘI ACIZI ORGANICI, LA UN RAPORT MOLAR ACID/ALCOOL DE 1/2 ȘI O TEMPERATURĂ DE 160°C

Acidul	C_n	$k \times 10^3$
Valerianic	5	2,62
Caproic	6	2,75
Oenantic	7	2,59
Caprilic	8	2,46
Pelargonic	9	2,23
Caprinic	10	2,62
Lauric	12	2,76
Miristic	14	2,74
Palmitic	16	2,89
Stearic	18	2,74

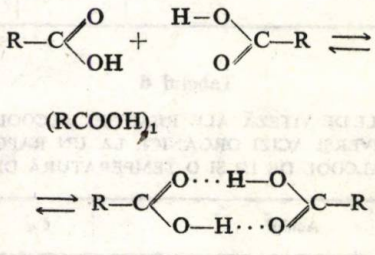
foarte apropiate, dar apare totuşi o creştere progresivă a valorii lor între acidul butiric şi lauric, urmînd apoi o uşoară scădere. Aceste modificări depăşesc erorile experimentale cu care au fost determinate constantele şi nu pot fi explicate prin efectele electronice sau sterice ale radicalilor alchilici diferiţi. Pentru radicalii alchilici cu număr mai mare de cinci sau şase atomi de carbon, aceste efecte sînt practic identice, indiferent de mărimea radicalului respectiv.

Singura explicaţie a modificării constantelor de viteză poate fi găsită numai dacă se admite că, în soluţii concentrate de tipul amestecului acizi — alcooli în raport molar 1/2, apar orientări ale moleculelor. Ordinea astfel realizată în sistem poate fi funcţie de lungimea lanţului (catenei), mai favorabilă sau mai puţin favorabilă interacţiunii dintre grupările carboxilice ale acidului şi, grupările hidroxilice ale alcoolului.

Optimul se pare că se atinge pentru catene ale acizilor cu 4—6 atomi de carbon mai mari decît cea a alcoolului, de 8 atomi de carbon. Pentru verificarea acestor aspecte, studiile au fost reluate în cazul esterificării alcoolului stearilic cu aceeaşi serie de acizi (tabelul 6). Toţi acizii studiaţi au moleculă mai mică decît alcoolul stearilic. În limitele unor erori acceptabile, constantele de viteză nu depind practic de natura acidului. Se poate observa doar o tendinţă de creştere pentru moleculele de acid mari, apropiate de cea a alcoolului. Întrucît nu s-a dispus de acizi cu molecule mai mari decît a acidului stearic, nu a putut fi verificată existenţa maximului de viteză de reacţie, respectiv descreşterea vitezei pentru catene mai mari.

Discuţii

Cinetica de ordinul 1,5 faţă de acizii monocarboxilici presupune cu necesitate existenţa unui preechilibru rapid, care condiţionează existenţa în sistem a unei molecule active. Fiind cunoscută tendinţa foarte mare a moleculelor de acizi de a forma asociate chelatice binare cu o energie a legăturilor de protoni de 21—25 kJ/mol, se poate admite ca important echilibrul (III):



$(RCOOH)_1$ (III)

$(RCOOH)_a$

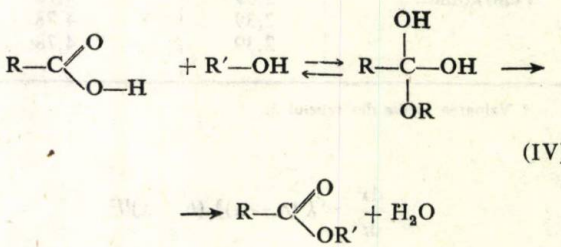
Considerînd că marea majoritate a moleculelor de acid se află asociate, rezultă că se poate expune concentraţia acidului neasociat printr-o expresie de forma:

$$K = \frac{(RCOOH)_1 (RCOOH)_1}{(RCOOH)_a} \qquad (19)$$

$(RCOOH)_a = a - x$ concentraţia acidului la momentul t

$$(RCOOH)_1 = \sqrt{K (RCOOH)_a} = K^{1/2} (a - x)^{1/2} \qquad (20)$$

Dacă se admite că alcoolul care formează legături de protoni mult mai puţin importante se află în cea mai mare măsură disociat în condiţiile de temperatură în care se lucrează, rezultă că reacţia acid — alcool, exprimată prin (IV):



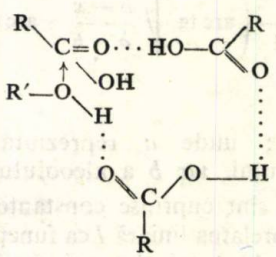
(IV)

va avea o viteză exprimată prin:

$$V = k\,(ROH)\cdot(RCOOH)_1 = K^{1/2}\,k\,(b - x)\,(a - x)^{1/2} \qquad (21)$$

unde $b-x$ reprezintă concentraţia alcoolului în momentul t.

Reacţia (21) poate fi catalizată de două molecule asociate de acid, dacă se are în vedere o stare de tranziţie de forma (V):



(V)

Procesul catalitic va avea o expresie cinetică de forma:

$$V = k\,(ROH)\,(RCOOH)_1\,(RCOOH)_a \qquad (22)$$

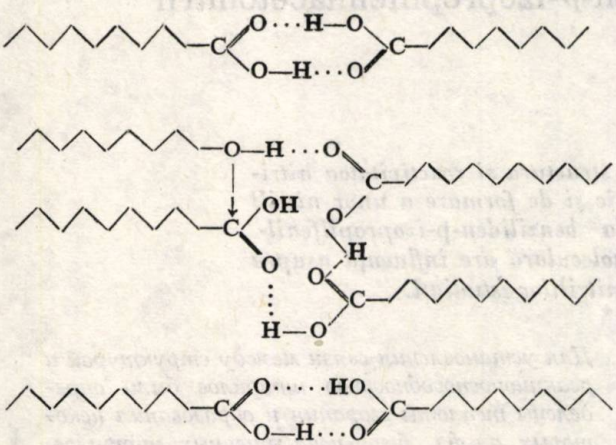
$$V = kK^{1/2}\,(b - x)\,(a-x)^{1/2}\,(a - x)$$

$$V = k\,(b-x)\,(a-x)^{3/2} \qquad (23)$$

Se obţine astfel o expresie cinetică de tipul celei obţinute în studiile cinetice întreprinse.

Se deduce, astfel, că reacţia presupune o cataliză acidă prin intermediul unei stări de tranziţie puternic ordonate, ceea ce corespunde cu entropia de activare foarte scăzută şi energia de activare medie a reacţiei. Entropia foarte scăzută determină valorile foarte reduse ale constantelor de viteză şi, de aici, necesitatea operării la temperaturi ridicate, cu atît mai mult cu cît entalpia medie de reacţie face ca variaţia constantelor de viteză cu temperatura să nu fie prea mare.

Radicalii R influenţează reacţia, probabil, datorită ordonării sistemului cu grupele carboxilice în vecinătate şi radicalii alcoolici paraleli. Pentru ca reacţia să aibă loc, moleculele de alcooli trebuie să se intercaleze între moleculele asociate de acid. O schemă aproximativă a unui astfel de sistem ar putea fi de forma:



După cum reiese din datele experimentale privind constantele de viteză, catena alcoolului trebuie să fie de ordinul de mărime a catenei acidului, atingîndu-se un optim în cazul alcoolilor cu catene avînd cu 4—6 atomi de carbon mai puţin decît catena acizilor.

Concluzii

În lucrare, se elaborează o metodică originală de determinare a constantelor de viteză ale proceselor de esterificare desfăşurate în condiţii tehnologice, adică în amestecul celor doi reactanţi, acidul şi alcoolul, la temperaturi relativ ridicate.

Forma legii cinetice a fost precizată prin studii asupra unor sisteme—model simple, cum sînt esterificările alcoolilor monohidroxilici cu acizi monocarboxilici. S-a găsit astfel că reacţia are o viteză ce depinde de puterea 1,5 a concentraţiei acizilor şi 1 a alcoolilor.

Expresia cinetică stabilită a permis calcularea constantelor de viteză ale reacţiei de esterificare la diverse temperaturi. Se propune, de asemenea, un mecanism de reacţie în concordanţă cu datele obţinute.

Bibliografie

1. DATTA, S. C., DAY, J. N. E., şi INGOLD, C. K., J. Chem. Soc., 1938, p. 838
2. INGOLD, C. K., „Structure and mechanism in Organic Chemistry" Cornell University Pres. London, 1969.
3. BAMFORD, C. H. şi TIPPER, C. F. H., „Chemical Kinetics", 10, „Ester formations and hydrolysis and related reactions", Elsevier Publishing Co. Amsterdam, 1972.
4. FEUGE, R. O., KRAEMER, E. A. şi BAILEY, A. E., Oil & Soap, 22, 1945, p. 202.
5. HECTOR DE LIMA, R. C., Rev. Soc. venezolano quim., 30, 1959, p. 44
6. SPENER, F., Chemistry and Physics of Lipids, 24, 1979, p. 431.
7. * * * Brevet S.U.A., 3309318, 14 mart. 1967.
8. Brevet Anglia, 971901, 7 oct. 1964.

Intrat în redacţie: 17.I.1983

recenzii

E. JERCAN: **Metode de separare în chimia analitică**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, 316 pag.

Lucrarea este consacrată unui domeniu important al chimiei analitice, calitative ca şi cantitative: separarea componenţilor de analizat. Materialul este organizat în 12 capitole, dintre care primele două constituie partea generală: criterii de evaluarea eficienţei separării în capitolul 1 şi mecanisme fizico-chimice de separare (precipitare, extracţie, cristalizare, complexare, clatrare, sitare moleculară, adsorbţie, absorbţie, schimb ionic) în extinsul capitol al doilea.

Capitolele 3—5 sînt consacrate unor metode clasice de separare, respectiv, precipitarea şi extracţia. Atrage atenţia includerea în carte a unor versuri moderne de separare, foarte eficientă în anumite cazuri particulare, ca precipitarea componenţilor aflaţi în urme sau extracţia sinergetică.

Jumătate din volumul lucrării, corespunzînd capitolelor 6—10, este consacrată procedeelor de separare cromatografice, domeniu în care autoarea lucrării a adus contribuţii originale. După un capitol introductiv în care se face clasificarea procedeelor cromatografice şi se expun procedeele de eluţie, cel frontal şi cel prin deplasare, urmează deosebit de bogatul şi documentatul capitol al 7-lea consacrat cromatografiei de lichide pe coloană. Pe lîngă descrierea aparaturii (coloane, dispozitive de introducerea probelor şi eluenţilor, dispozitive de prelevare a probelor, detectoare şi instrumente auxiliare) şi testarea mecanismelor cromatografice clasice — de adsorbţie, de repartiţie şi de schimb ionic — se tratează aici o serie de metode speciale, de exemplu cromatografia de distribuţie cu faze inversate (faza staţionară nepolară şi faza mobilă polară) şi metodele de cromatografie bazate pe formarea de perechi ionice, pe excluderea compuşilor cu molecule mari şi difuzie sau pe afinitatea preferenţială pentru anumiţi liganzi, ca şi diversele variante ale cromatografiei de gel. În finalul capitolului, sînt trecute în revistă unele aplicaţii semnificative pentru posibilităţile de separare a compuşilor organici sau anorganici şi se prezintă judicioase consideraţii despre alegerea mecanismului de separare.

În capitolul al 8-lea este tratat domeniul cromatografiei de gaze, cu o prezentare detaliată a aparaturii (inclusiv procedeele cu reglare automată a procesului tehnologic) şi o clasificare a naturii fazelor staţionare, urmată de descrierea posibilităţilor acestei metode în analizele calitative şi cantitative.

Capitolul al 9-lea reuneşte tehnicile pe hîrtie şi pe strat subţire în aşa-numita „cromatografie plană", iar capitolul al 10-lea prezintă o combinaţie între extracţie şi cromatografie, anume extracţia cromatografică a lui Sikierski, în care substanţa se distribuie între cele două faze lichide din coloană numai după ce a reacţionat cu un agent specific. Capitolele al 11-lea şi al 12-lea prezintă două procedee de separare omise din cele mai multe lucrări de separatologie: fracţionarea prin curgere în cîmp a substanţelor macromoleculare, bazată pe cuplarea curgerii prin coloană cu un cîmp de forţe exterior (termic, electric, gravitaţional sau constînd dintr-un flux transversal de solvent) şi respectiv topirea zonală, bazată pe extracţia repetată solid/lichid.

Cartea prezentată este o lucrare foarte utilă chimiştilor analişti şi o posibilă sursă de sugestii privind extinderea la scară preparativă — de laborator sau industrială — a unor metode de separare.

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
OLGA CUZA
CONSTANTIN BORNAZ

Structura și reactivitatea nitrililor.

Căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați, derivați de la benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril

C.Z.: 547.239.2:541.6

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea nitrililor, se determină căldura de combustie și de formare a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați derivați de la benziliden-p-izopropilfenil-acetonitril. Se constată că structura moleculară are influență asupra valorilor căldurilor de combustie a nitrililor studiați.

The heat of combustion and formation of some unsaturated alpha-, beta-nitriles derived from benziliden-p-isopropylphenyl-acetonitrile was determined in order to establish some relations between their structure and reactivity. The influence of the molecular structure on the combustion heat values of the studied nitriles is evident.

Для установления связи между структурой и реакционоспособностью нитрилов были определены теплоты сгорания и образования некоторых альфа, бета-ненасыщенных нитрилов, производных бензилиден-н-изопропилфенил-ацетонитрила. Установлено, что молекуярная структура влияет на величину теплоты сгорания изученных нитрилов.

Într-o serie de note [1—4], s-a studiat comportamentul în reacția de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili și amide alfa, beta- nesaturate, constatîndu-se influența exercitată de către electronii π asupra valorilor constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

Continuîndu-se cercetările [5—9], s-a constatat influența pe care o prezintă substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula nitrililor și amidelor alfa, beta-nesaturate asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare.

În această lucrare sînt expuse rezultatele obținute în studiul următorilor nitrili: benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril, *m*-nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril, *p*-nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril, *p*-dimetilaminobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril și 3,4-dioximetilenbenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitril.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică adiabatică tip Gallenkamp CB-110, asigurîndu-se pe toată durata determinării existența unei diferențe de temperatură nule între incinta interioară și cea exterioară a calorimetrului. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care, cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar, se pot aproxima căldurile de combustie cu o precizie de 0,002—0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom — nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm), la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal/grd., prin efectuarea combustiei acidului benzoic [10].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant $\Delta cU°$ a fost efectuată prin folosirea relației:

$$\Delta cU° = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

- C este capacitatea calorică totală a sistemului, cal/grd.;
- Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;
- Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom-nichel, cal;
- ΔT — variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

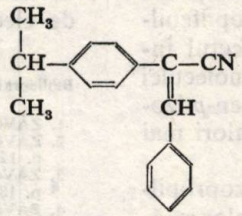
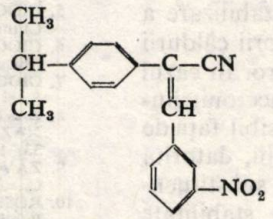
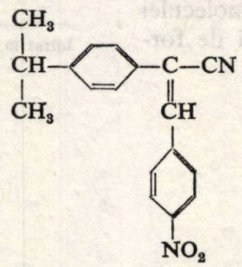
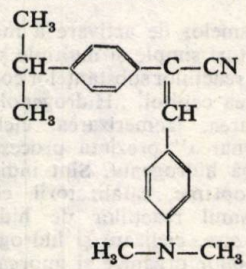
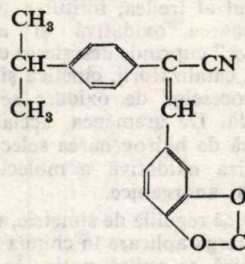
Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [10].

Căldura de combustie la presiune constantă ($\Delta cH°$) a fost calculată din căldura de combustie la volum constant ($\Delta cU°$), avînd în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU dr. chim. ION CIOCĂZANU, dr. chim. OLGA CUZA și dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA- GHEORGHE, Institutul de Cercetări pentru Pesticide — Bucureşti.

Tabelul 1

CĂLDURILE DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE ALE UNOR NITRILI ALFA, BETA-NESATURAŢI DERIVAŢI DE LA BENZILIDEN-*p*-IZOPROPILFENILACETONITRIL

Substanţa	Formula	$-\Delta cH°$, kcal.mol^{-1}	$\Delta fH°$, kcal.mol^{-1}
Benziliden-*p*-izopropil-fenilacetonitril		2329,35	55,75
m-Nitrobenziliden-*p*-izo-propilfenilacetonitril		2272,12	32,66
p-Nitrobenziliden-*p*-izo-propilfenilacetonitril		2277,07	37,61
p-Dimetilaminobenziliden-*p*-izopropilfenilaceto-nitril		2648,91	16,39
3,4-Dioximetilen-*p*-izopropilfenilace-tonitril		2374,23	12,58

Căldura de formare a unei substanţe cu formula generală $C_a H_b N_c O_d X_x$ se determină din căldura sa de combustie ($\Delta cH°$), potrivit legii lui Hess, cu ajutorul relaţiei:

$$\Delta fH^0 = -\Delta cH^0 - a\Delta fH^0_{CO_2} - \frac{(b-x)}{2}\Delta fH^0_{H_2O(l)} - \frac{x}{2}\Delta fH^0_{HX}$$

unde:

$\Delta fH^0_{CO_2}$, $\Delta fH^0_{H_2O\,(l)}$ şi ΔfH^0_{HX}

sînt căldurile de formare cunoscute [10] ale dioxidului de carbon, ale apei şi soluţiei de acid halogenat obţinut.

Căldurile de combustie şi de formare standard ale substanţelor studiate sînt consemnate în tabelul 1.

Pentru fiecare compus s-au efectuat minimum trei determinări.

Discutarea rezultatelor

Din datele cuprinse în tabelul 1 se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanţa prezintă legături puternice, deci o stabilitate mai mare. În cazul *m*-nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilului, în care acţionează numai efectul inductiv-*I* al substituentului nitro, stabilitatea moleculei comparativ cu nitrilul de referinţă benziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilul creşte, obţinîndu-se valori mai scăzute pentru căldura de formare.

În cazul izomerului-*p*-nitrobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilul, din cauza suprapunerii efectelor atrăgătoare de electroni-*I* şi -*E*, are loc o destabilizare a moleculei, ceea ce duce la o creştere a valorii căldurii de formare, comparativ cu izomerul *m*-nitro. În cazul *p*-dimetilaminobenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilului, căldura de formare scade în mod sensibil faţă de valorile corespunzătoare ale celorlalţi nitrili, datorită efectului respingător de electroni $+E$ al substituentului *p*-dimetilamino, care determină o stabilitate mare a moleculei. O stabilizare accentuată a moleculei prin obţinerea unei valori scăzute a căldurii de formare se constată şi în cazul 3,4-dioximetilenbenziliden-*p*-izopropilfenilacetonitrilului, unde se manifestă efectul $+E$ al substituentului 3,4-dioximetilen.

În concluzie, rezultatele obţinute confirmă constatările anterioare [5—9] potrivit cărora stabilitatea moleculară a nitrililor alfa, beta-nesaturaţi este determinată de efectele respingătoare şi atrăgătoare de electroni $+I, +E$ şi $-I, -E$.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D., şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **22**, 1971, p. 129
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria Şt. Naturii Univ. Bucureşti, **2**, 1971, p. 183
4. ZAVOIANU, D. şi BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, 1977, p. 518
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim. **22**, 1977, p. 1369
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, 1976, p. 4
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S. şi ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, 1978, p. 114
8. ZAVOIANU, D., PERISANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. şi RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 432
9. ZĂVOIANU, D., PERIŞANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, 1983, p. 987
10. ROSSINI, F. D. „Experimental Thermochemistry", cap. 3 Interscience Publishers, Inc., New York, 1956.

Intrat în redacţie: 30.IV.1984.

recenzii

I. A. DORFMAN. Katalizatorî i mehanizmî ghidrirovania i okislenia. **Catalizatorii şi mecanismele de hidrogenare şi oxidare.** Ed. Nauka, Alma-Ata, 1984, 352 pag.

Lucrarea se ocupă de procesele heterogene de oxidare, dehidrogenare oxidativă, amonoliză oxidativă, izomerizare, hidrogenoliză şi hidrogenare în fază gazoasă şi lichidă, pe metale şi oxizi.

Sînt discutate pe larg mecanismele de hidrogenare, de oxidare completă şi incompletă a compuşilor cu sulf şi fosfor, a oxizilor de carbon, a azotului, sulfului, metanului, etanului, propanului, a alcoolilor, etilenei, propilenei, acetilenelor, benzenului şi naftalinei, precum şi reducerea oxigenului şi azotului în prezenţa metalelor şi a oxizilor acestora. Proprietăţile catalitice ale substanţelor sînt caracterizate cu ajutorul unor metode chimice, fizico-chimice şi fizice, iar prezentarea mecanismelor de reacţie se face cu ajutorul datelor obţinute la cercetarea proceselor catalitice şi a etapelor intermediare ale acestora.

Cartea cuprinde trei capitole. În primul capitol, „Cataliza heterogenă şi coordinarea", sînt studiate probleme generale de aplicare a teoriei formării complexului în cataliza heterogenă şi proprietăţile de coordinare a atomilor metalici de suprafaţă, proprietăţile oxizilor şi ale catalizatorilor pe suport. Se dau exemple concrete pe care se discută aplicarea regulilor de simetrie, a legilor cineticii şi macrocineticii în fază lichidă şi gazoasă. O atenţie deosebită se acordă mecanismelor de activare a moleculelor cu legături simple şi multiple şi, de asemenea, reacţiilor substanţelor coordonate. Al doilea capitol, „Hidrogenoliza, dehidrogenarea, izomerizarea, ciclizarea şi hidrogenarea" prezintă procese la care participă hidrogenul. Sînt indicate condiţiile optime, catalizatorii, cinetica şi mecanismul reacţiilor de hidrogenare, izomerizare, ciclizare şi hidrogenoliză a substanţelor organice şi anorganice.

Capitolul al treilea, intitulat „Oxidarea, hidrogenarea oxidativă şi amonoliza oxidativă" cuprinde descrierea condiţiilor optime, catalizatorii, cinetica şi mecanismul proceselor de oxidare selectivă şi profundă. De asemenea, acelaşi capitol se ocupă de hidrogenarea selectivă şi de amonoliza oxidativă a moleculelor organice şi anorganice.

Se arată că regulile de simetrie, care şi-au găsit o largă aplicare în chimia organică, în cataliză se aplică puţin. În cataliză, spre deosebire de chimia organică, se întîlnesc des cazuri de nerespectare a principiului conservării simetriei, ca urmare a faptului că la actele elementare ale proceselor catalitice participă elemente d şi heteroatomi O,S,P,N. În analiza calitativă a energiei stării de tranziţie a unei reacţii simple, se suprapun simetria, energia şi geometria, atît a orbitalelor de legătură, cît şi a celor de antilegătură şi a nivelelor de nelegătură ale reactanţilor şi catalizatorilor.

Procesul catalitic decurge, de obicei, prin formarea şi transformarea particulelor radicalice sau neradicalice intermediare. Radicalii apar ca urmare a unor tranziţii monoelectronice, iar neradicalii se formează prin transfer bielectronic. Energia de stabilizare a stării de tranziţie a reacţiilor radicalice şi neradicalice depinde de energia orbitalelor reactante. Cu cît orbitalele reactante sînt mai apropiate, cu atît mai mare este energia de stabilizare a complexului activat şi, de asemenea, şi viteza procesului este mai mare. Tranziţiile monoelectronice se deosebesc de transferul bielectronic prin aceea că nu se supun regulilor de simetrie. În lucrare se discută numai mecanismele neradicalice ale proceselor catalitice, deoarece caracterul stadiilor bielectronice, spre deosebire de cele monoelectronice, depinde de simetria orbitalelor limită ale catalizatorului. Studiul unor catalizatori şi al mecanismelor de oxidare a unor substanţe, printre care oxidul de carbon, amoniacul, bioxidul de sulf, alcoolii, olefinele, alcanii, benzenul, alchilbenzenul, precum şi amonioliza oxidativă a olefinelor sînt prezentate pe larg şi cu multe exemplificări.

Autorul nu a căutat să lămurească toate aspectele reacţiilor catalitice date în lucrare ca exemple, ci a dat o serie de trimiteri utile la lucrări din literatură de specialitate.

Lucrarea este destinată chimiştilor care lucrează în institutele de cercetări, precum şi celor care lucrează în laboratoare uzinale care se ocupă cu probleme de cataliză heterogenă.

MARGARETA CRAIU

CAMELIA BELDIE
NICOLAE AELENEI
ANA ONU
GHEORGHE NEMȚOI
IOAN SÂRGHIE
MARCEL POPA
CATINCA SIMION

Aspecte cinetice și termochimice ale reacției dintre aldehida formică și aldehida *n*-butirică

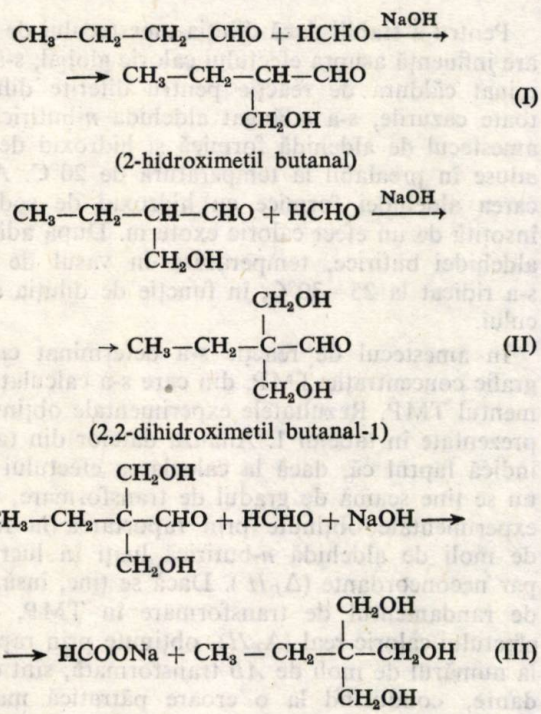
C.Z.: 547.281:541.11:531.3

S-a analizat influența temperaturii, diluției și a modului de amestecare a reactanților asupra randamentului reacției de obținere a trimetilolpropanului. S-a stabilit timpul optim de reacție urmărindu-se mersul reacției prin cromatografie în fază lichidă.

The paper deals with the analyses of the influence of temperature, dilution and mixing way of the reactants on the output in the case of the trimethylolpropan obtaining reaction. The optimum reaction time was established, by watching reaction development, by means of the liquid phase chromatography.

Было анализировано влияние температуры, степени разбавления и способа перемещивания реагирующих веществ на выход реакции получения триметилолпропана. Установлена оптимальная продолжительность реакции. Наблюдение за ходом реакции вели с помощью жидкостной хроматографии.

Una dintre metodele de obținere a trimetilolpropanului (TMP), care este un agent important de policondensare, are ca punct de plecare condensarea aldolică a aldehidelor *n*-butirică și formică, urmată de reacția Cannizzaro. Se admite că acest proces se desfășoară în trei etape, și anume:



În practică, primele două etape se realizează simultan la 22°C (timp de 1,5h), iar etapa a treia se conduce la 55°C (timp de 2 h).

În scopul optimizării condițiilor de lucru și al reducerii consumului de energie, în lucrare s-au analizat unele aspecte cinetice și termodinamice ale reacției de sinteză a TMP.

Partea experimentală

Măsurătorile calorimetrice s-au efectuat într-un calorimetru adiabatic cu manta izotermă [1]. Precizia măsurătorilor calorimetrice a fost de 1—2%.

Studiul cinetic s-a efectuat în condiții izoterme, concentrația TMP determinîndu-se prin cromatografie în fază lichidă [2] utilizînd un cromatograf în fază lichidă tip Varian 5020.

Cantitățile de reactanți din soluțiile inițiale s-au determinat prin metode analitice obișnuite [3, 4]. Astfel, concentrația aldehidei formice s-a determinat iodometric, iar a aldehidei butirice, cu sulfat sau clorhidrat de hidroxilamină. Titrarea acidului pus în libertate s-a făcut cu NaOH 1N, în prezență de albastru de bromtimol.

Dozarea reactanților pentru prepararea amestecului de reacție s-a făcut volumetric, ținînd cont de densitățile soluțiilor de bază.

În toate determinările s-a lucrat cu exces de aldehidă formică și soluție de hidroxid de sodiu aproximativ 10%.

Analiza amestecului de reacție s-a făcut numai în ceea ce privește conținutul de TMP. Randamentul în TMP s-a evaluat în raport cu aldehida *n*-butirică luată în lucru.

Prof. dr. chim. CAMELIA BELDIE, dr. chim. NICOLAE AELENEI, dr. chim. ANA ONU, chim. GHEORGHE NEMȚOI, dr. chim. IOAN SÂRGHIE, ing. MARCEL POPA și dr. chim. CATINCA SIMION, Institutul Politehnic Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

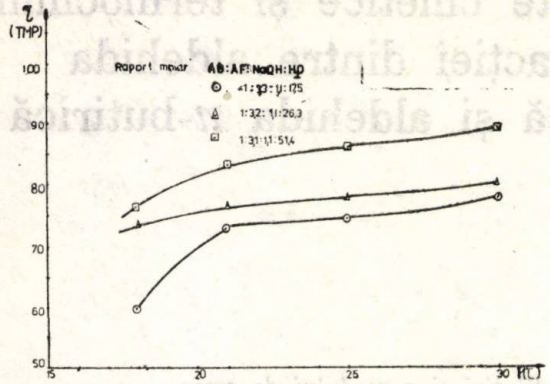


Fig. 1. Influenţa temperaturii şi diluţiei asupra randamentului în TMP (η_{TMP}).

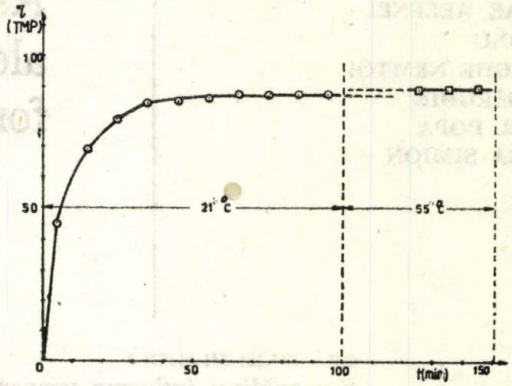


Fig. 2. Variaţia randamentului TMP (η_{TMP}) în funcţie de timpul de reacţie.

În măsurătorile cinetice, temperatura a fost menţinută constantă cu o precizie de $\pm 0{,}5°C$.

Rezultate şi discuţii

Un prim obiectiv al cercetării l-a constituit analiza influenţei temperaturii şi diluţiei asupra randamentului în TMP. În figura 1 sînt prezentate rezultatele experimentale obţinute. După cum se poate observa, la temperaturi de peste 20°C, influenţa temperaturii este relativ mică. Creşteri importante ale randamentului se constată la creşterea diluţiei amestecului de reacţie. Diluţii prea mari, deşi conduc la randamente ridicate, nu sînt avantajoase din punct de vedere practic, privind procesul de separare a TMP pur.

Încercările preliminare efectuate au indicat faptul că etapa a III-a (reacţia Cannizzaro) are loc imediat după etapele de aldolizare şi, deci, ar fi de aşteptat ca definitivarea reacţiei la 55°C să nu mai fie necesară. Pentru a verifica aceasta, s-a urmărit variaţia randamentului TMP în timp. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 2. Randamentele s-au calculat în raport cu cantitatea de aldehidă butirică luată în lucru. Din analiza figurii 2 se poate constata că TMP apare încă din primele momente ale reacţiei, iar concentraţia sa creşte în timp, ajungînd la o valoare constantă după aproximativ 65 min. de la începerea reacţiei. Pentru a verifica dacă reacţia este într-adevăr încheiată, amestecul de reacţie s-a adus la 55°C şi după ce a fost menţinut timp de 30 min. la această temperatură s-a determinat concentraţia TMP, respectiv randamentul, la trei probe luate din 10 în 10 min. Se poate observa că parcurgerea etapei a II-a, la 55°C, nu aduce o îmbunătăţire substanţială a randamentului reacţiei (η_{TMP} creşte de la 87,51 la 89,4%), şi din punct de vedere practic nu este necesară.

Deoarece în literatură nu se găsesc datele termice necesare calculului căldurii de reacţie pentru condiţiile de realizare practică (reacţia se desfăşoară în soluţie), s-a determinat experimental efectul caloric global (pentru etapele I—III). Avînd în vedere că, aşa cum arată datele cinetice, cele trei etape ale sintezei nu pot fi net separate şi că pentru scopuri de proiectare este necesar numai efectul caloric global, nu a interesat evaluarea efectelor calorice pentru fiecare etapă în parte.

Tabelul 1

DEPENDENŢA EFECTULUI CALORIC DE DILUŢIA AMESTECULUI DE SINTEZĂ

Raport molar *AB*: *AF*: NaOH: H_2O	$\Delta_R H'$, kJ/mol *AB*	η_{TMP}	$\Delta_R H$, kJ/mol *AB*
1:3,3:1,1:17,5	−132,05	76,27	−173,13
1:3,3:1,1:17,5	−123,31	72,28	−170,21
1:3,2:1,1:26,3	−130,54	76,87	−169,82
1:3,2:1,1:26,3	−132,12	77,65	−170,14
1:3,1:1,1:51,4	−151,38	87,51	−172,99
1:3,1:1,1:51,4	−154,38	89,43	−172,63

Pentru a stabili dacă diluţia amestecului de sinteză are influenţă asupra efectului caloric global, s-a determinat căldura de reacţie pentru diferite diluţii. În toate cazurile, s-a adăugat aldehida *n*-butirică peste amestecul de aldehidă formică şi hidroxid de sodiu, aduse în prealabil la temperatura de 20°C. Amestecarea aldehidei formice cu hidroxid de sodiu este însoţită de un efect caloric exoterm. După adăugarea aldehidei butirice, temperatura în vasul de reacţie s-a ridicat la 25—30°C, în funcţie de diluţia amestecului.

În amestecul de reacţie s-a determinat cromatografic concentraţia TMP, din care s-a calculat randamentul TMP. Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelul 1. Analiza datelor din tabelul 1 indică faptul că, dacă la calcularea efectului caloric nu se ţine seamă de gradul de transformare, valorile experimentale obţinute prin raportarea la numărul de moli de aldehidă *n*-butirică luaţi în lucru (*AB*) par neconcordante ($\Delta_R H'$). Dacă se ţine, însă, seama de randamentul de transformare în TMP, valorile efectului caloric real ($\Delta_R H$), obţinute prin raportarea la numărul de moli de *AB* transformată, sînt concordante, conducînd la o eroare pătratică mai mică de 1,5 kJ/mol *AB*. Media valorilor din ultima coloană a tabelului 1 conduce la:

$$\Delta_R H = -(171{,}55 \pm 1{,}39)\ \text{kJ/mol } AB.$$

Concluzii

În urma studiului efectuat se recomandă, pentru optimizarea procesului industrial de sinteză a TMP, următoarele:

— adăugarea reactanților se va efectua prin introducerea aldehidei *n*-butirice peste amestecul de aldehidă formică și hidroxid de sodiu;

— conducerea reacției de sinteză într-o singură etapă, pornind de la temperatura de 20°C. În timpul reacției nu trebuie să se depășească temperatura de 30°C, cînd pot apărea reacții secundare;

— creșterea diluției conduce la creșterea randamentului de sinteză a TMP.

Bibliografie

1. BELDIE, C., ONU, A., AELENEI, N. și NEMȚOI, GH. „Caracterizarea termochimică a unor reacții de policondensare", lucrare comunicată la „a VII-a Sesiune de Comunicări științifice a Centrului de Cercetări Rm. Vîlcea", oct. 1981. Rev. Chim. 33, 1982, p. 917.
2. BELDIE, C., SÂRGHIE, I., SIMION, C., AELENEI, N., POPA, M., ONU A. și NEMȚOI GH. Rev. Chim. (București). 35, nr. 10, p. 937.
3. SIGIA S., și HANNA, I. G. „Quantitative Organic Analysis Via Functional Groups", Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 1979, p. 95.
4. LITEANU, C. „Chimie analitică cantitativă", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1964, p. 401.

Intrat în redacție: 20.VII.1983

recenzii

E. AMMEDICK: Bausteine der Chemie. Brennstoffe- Kraftstoffe- Schmierstoffe. **Probleme ale chimiei. Combustibili — carburanți — lubrifianți.** Ed. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1984, 56 pag.

Lucrarea face parte din seria de manuale „probleme ale chimiei", oferind o serie de cunoștințe de bază privind structura chimică și modul de obținere a combustibililor, carburanților și lubrifianților. În plus, cuprinde probleme conexe de protecție a mediului înconjurător, precum și indicații pentru efectuarea unor încercări de laborator importante.

Pentru înțelegerea materialului prezentat, cititorul trebuie să stăpînească cunoștințe fundamentale de chimie generală, autorul recomandînd în acest sens studierea prealabilă a capitolelor „Transformări de energie în reacțiile chimice" și „Reacții ale compușilor organici" din seria de broșuri „Chimie generală". În conformitate cu titlul, lucrarea este structurată în trei capitole care se referă la cele trei categorii de substanțe, urmate de două capitole care cuprind problemele de protecție a mediului înconjurător, respectiv, lucrările practice de laborator. Astfel, capitolul I intitulat „Combustibili", se ocupă pe rînd de sursele primare de energie, cărbuni, țiței, gaze naturale. După ce discută consumul mondial al acestui tip de energie, comparativ în anii 1974 și 2000, precum și situația în R.D.G. din același punct de vedere, autorul prezintă date asupra conținutului de carbon, hidrogen, oxigen și azot ale diverselor tipuri de cărbune și asupra compoziției gazelor naturale de diverse proveniențe. În continuare, sînt discutate procedeele de înnobilare a diferitelor tipuri de cărbune și metodele fizice și chimice de prelucrare a țițeiului și gazului natural. Un paragraf este dedicat arderii combustibililor solizi, lichizi și gazoși, accentuîndu-se la sfîrșit importanța analizei fumului atît pentru stabilirea calității arderii, cît și pentru depistarea substanțelor nocive.

Capitolul al II-lea se referă la carburanți, și anume la combustibilii folosiți pentru motoarele Otto, Diesel, pentru reactoare, turboreactoare și rachete prezentînd, alături de cîteva caracteristici ale acestora, metoda de determinare a cifrei octanice și a celei cetanice.

Capitolul următor, mai dezvoltat, se referă la lubrifianți subliniindu-se importanța lor economică. Sînt discutate separat uleiurile de ungere (distilate, rafinate, dublu rafinate), unsorile consistente, precum și alți lubrifianți solizi sau lichizi, cum sînt grafitul, sulfura de molibden, emulsiile de ulei în apă folosite în industria de prelucrare a metalelor, uleiurile siliconice, uleiurile esterice și fluorcarbonice. O atenție deosebită este acordată proprietăților fizice ale lubrifianților și metodelor de determinare a acestora: culoarea, densitatea, viscozitatea, temperatura de aprindere, temperatura de ardere, temperaturile de curgere și picurare, precum și consistența. În continuare, sînt prezentate proprietățile chimice ale lubrifianților cît și metodele corespunzătoare de determinare a lor: cifra de neutralizare și de saponificare, conținutul de apă, cenușă și de substanțe străine solide care apar la utilizare din uzura părților în fiecare, precum și tendințele de cocsificare și emulsionare. Un paragraf separat este afectat aditivilor pentru lubrifianți destinați îmbunătățirii proprietăților acestora: inhibitori de oxidare aditivi de curățare (detergenți, dispersanți), de îmbunătățire a viscozității în funcție de temperatură. Capitolul se încheie cu cîteva noțiuni privind îmbătrînirea și codificarea lubrifianților. Problemele de protecție a mediului înconjurător referitoare la combustibili, carburanți și lubrifianți sînt expuse în capitolul al 4-lea. Sînt analizați produșii nocivi proveniți din ardere, este indicat tipul de acțiune asupra organismelor vii, concentrațiile maxime admise, precum și măsurile de protecție. În final, este examinat și aspectul poluării apelor. În capitolul al 5-lea sînt descise pe larg metodele de determinare în laborator a proprietăților fizice și chimice ale combustibililor, carburanților și lubrifianților. Sînt indicate aparatura și reactivii, modul de lucru și modul de calcul.

Textul este însoțit de o serie de întrebări și probleme, ale căror soluții se găsesc în capitolul al 6-lea.

Lucrarea se încheie cu un rezumat al noțiunilor noi prezentate, o listă bibliografică și un index alfabetic.

În ediția prezentată se folosesc consecvent numai unități SI și este respectată nomenclatura IUPAC.

Manualul este destinat studiului individual, teoretic și practic, pentru subingineri și școli de specialitate.

RODICA MARCHIDAN

CĂLIN ANGHEL
VIOLETA CRISTEA-ANGHEL
LADISLAU N. KEKEDY

Procesul de purificare a saramurii de clorură de sodiu (consideraţii)

C.Z.: 66.067: 661.42

S-a analizat posibilitatea separării ionilor Ca^{2+} şi Mg^{2+} ca principale elemente de impurificare a saramurilor de NaCl, supuse electrolizei prin procedee avansate, utilizînd extracţia lichid—lichid în prezenţa agenţilor chelatizanţi. În prima etapă, s-a încercat găsirea unor condiţii favorabile purificării (agent chelatizant, solvenţi, aditivi, timpi de contact) urmate de o modelare tehnologică a procesului de purificare în aceste condiţii favorabile în etapa a doua. De asemenea, s-au prezentat o serie de concluzii ce se desprind din determinările făcute.

The possibility of high purification of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions, using liquid-liquid extraction process with chelate compounds was analysed. These ions are main foreign substances in NaCl brine processing electrolysis. In the first stage, the determination of favourable constrains for purification (purifying chelate compounds, solvents, additives, recovery time, etc.) succeeded by a technological simulation in the second stage. Qualitative conclusions obtained by the series of experiments are presented.

В настоящей работе анализируется возможность разделения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} как главных загрязняющих элементов рассола NaCl, подвергаемого электролизу передовыми способами, с применением экстракции жидкость-жидкость в присутствии хелатирующих агентов. На первый этап стремились найти условия, способствующие очистку (хелатирующий агент, растворители, добавки, время контакта), затем моделировать технологический процесс очистки при этих благоприятных условиях во втором этапе. Дается, также, ряд заключений, вытекающих из проделанной работы.

În ultimii ani, s-a afirmat pe plan mondial o nouă metodă de electroliză a soluţiilor de NaCl, electroliza cu membrană schimbătoare de ioni, metodă ce se impune în faţa celor folosite prin puritatea ridicată a produşilor de electroliză şi lipsa poluării [1, 2]. Avantajul potenţial al acestei metode de electroliză este corelat cu problema eliminării aproape complete a ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} din saramură.

Se indică în prezent două metode de purificare avansată a saramurii:

— purificare cu răşini schimbătoare de ioni;
— purificare prin extracţie lichid—lichid.

Din cauza concentraţiei ridicate a saramurii în ioni de Na^+, purificarea cu răşini schimbătoare de ioni este mai puţin convenabilă, metoda nu este suficient de selectivă şi, în aceste condiţii, nu se pot atinge avantajos, din punct de vedere tehnologic, concentraţii de Ca^{2+} şi Mg^{2+} sub 10—15 p.p.m. pentru saramura purificată. În ultimul timp, în literatura de specialitate au apărut şi cîteva referiri la aplicarea extracţiei lichid—lichid în această direcţie [3, 4], orientare dezvoltată în această lucrare.

Trebuie menţionat faptul că separarea ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} este prioritară faţă de a celorlalte impurităţi din saramură, datorită concentraţiei lor relativ ridicate şi influenţei lor negative asupra randamentului electrolizei, respectiv asupra desfăşurării ei în condiţii optime.

Partea experimentală

În acest studiu s-a analizat posibilitatea îndepărtării ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} din soluţiile apoase de NaCl, prin extracţie lichid—lichid, folosind agenţi chelatizanţi.

S-a lucrat cu o saramură cu concentraţia de 315 g/l NaCl, 0,11215 g/l Ca^{2+} şi 0,0255 g/l Mg^{2+}.

Ca agenţi chelatizanţi se pot folosi sisteme de tip β-dicetonic, iar ca mediu de extracţie, solvenţi organici specifici: în acest sens s-a utilizat ca agent chelatizant 1-fenil-**3**-metil-4-benzoil-5-pirazolonă, iar ca solvenţi organici specifici, cherosenul, respectiv 3-metil-butanol-1 [4—5]. Chelaţii formaţi fiind solubili în sistemul respectiv, se pot îndepărta din saramură prin extracţie lichid—lichid.

Modificînd *p*H-ul ce influenţează echilibrul ceto-enolic al β-dicetonelor (fig. 1), se poate acţiona asupra repartiţiei la echilibru a ionilor polivalenţi (Ca^{2+} şi Mg^{2+}) din sistemul bifazic saramură—solvent organic.

Întrucît reţinerea ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} are loc prin reacţii la interfaţă, s-au folosit pentru agentul

Ing. CĂLIN ANGHEL, ing. VIOLETA CRISTEA-ANGHEL şi dr. chim. LADISLAU N. KEKEDY, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică.

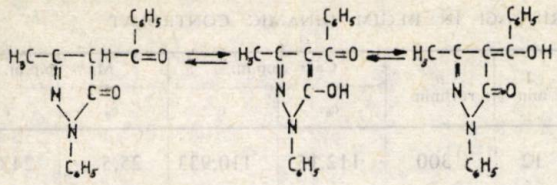


Fig. 1. Tautometria ceto-enolică la 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolonă.

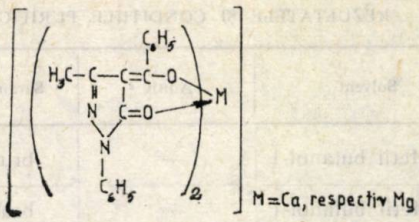


Fig. 2. Structura chelaţilor de Ca şi Mg cu 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolonă.

chelatizant recomandat, pe lîngă solvenţii specifici, şi aditivi pentru creşterea selectivităţii purificării: tributilfosfatul şi acidul dodecilfosforic [4, 5].

Utilizarea chelaţilor neelectrolitici, solubili în solvenţi organici, pentru reţinerea ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} din saramură, s-a făcut în sensul extinderii în studiul prezentat aici a posibilităţilor indicate în lucrarea [5]. Extracţia s-a bazat pe proprietatea unor sisteme formate din solvenţi organici (cherosen sau 3-metil-butanol-1) şi aditivi de a dizolva preferenţial în prima fază a extracţiei complecşii chelaţi de Ca^{2+} sau Mg^{2+} cu 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolonă (fig. 2) şi apoi de a ceda Ca^{2+} şi Mg^{2+} la spălare cu acizi, regenerînd faza lichidă a sistemului de extracţie. De menţionat că alegerea substanţelor cu care s-a lucrat efectiv în acest caz din clasa largă de substanţe utilizabile, s-a făcut în funcţie de posibilităţile de preparare corelate, cu asigurarea unei eficienţe pe cît posibil ridicate.

Determinarea analitică a Ca^{2+} şi Mg^{2+} în saramură s-a efectuat prin spectrofotometrie de absorbţie atomică cu fotometru de flacără tip HEATH-EU701, cu $Ic = 10mA$; $SW = 36u$; $S = 10 \cdot 10^{-9}$ A/cm.

Din cauza înaltei concentraţii saline a saramurii (315 g/l NaCl) şi a concentraţiei reduse a elementelor impurificatoare, este relativ dificilă determinarea concentraţiei ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} din saramura purificată. Problemele ce se ridică sînt legate de formarea de incrustaţii care obturează diuza fotometrului, respectiv de prepararea probelor-etalon. Pentru a nu deforma rezultatul analizelor, s-a recurs la determinarea concentraţiei pentru Ca^{2+} şi Mg^{2+} care s-au extras în faza organică. În acest sens, ionii de Ca^{2+} şi Mg^{2+} din faza organică s-au separat prin extracţie cu acid clorhidric diluat, raport volumetric 1 : 1, ocazie cu care s-au recuperat practic integral şi solvenţii organici folosiţi.

În prima etapă de studiu, s-au căutat condiţiile optime de lucru: *p*H-ul, solvenţii, timpul de contact, eventualii aditivi, încercările efectuîndu-se pe o saramură purificată iniţial.

Condiţiile de lucru şi rezultatele acestor determinări sînt prezentate în tabelul 1.

Analizînd rezultatele prezentate în tabelul 1, se observă că reţinerea ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} creşte odată cu creşterea *p*H-ului. Deşi *p*H-ul complexării pentru cei doi ioni nu coincide, operînd la un *p*H mai mare de 11,5 se pot obţine rezultate bune. De menţionat o reţinere avansată a Ca^{2+} în cazul utilizării ca solvent a 3-metil-butanol-1, iar ca aditiv a acidului dodecilfosforic. De reţinut, la folosirea ca aditiv a tributilfosfatului, apariţia unui efect sinergic asupra chelatizării în probele în care solventul folosit este cherosenul. Mărirea timpului de contact în anumite limite influenţează şi el reţinerea ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} (probele 8 şi 9).

În această situaţie, au fost selectate pentru etapa a doua a studiului următoarele condiţii specifice:

- *p*H = 12;
- timp de contact $T = 6$; 12 min;
- solvenţi: cherosen şi 3-metil-butanol-1;
- aditiv: tributilfosfat.

Tabelul 1

REZULTATELE ŞI CONDIŢIILE PURIFICĂRII SARAMURII ÎN CONDIŢII NORMALE

Nr. probă	Solvent	Aditiv	t °C	Durata, min	*p*H	Ca^{2+}, p.p.m.		Mg^{2+}, p.p.m.	
						c_0	c	c_0	c
1	3-Metil-butanol-1	—	20	6	11		12,77		6,08
2		—	20	6	12		9,73		7,57
3		tributil-fosfat	20	6	12		10,3		5,85
4		—	20	12	12		8,42		6,32
5		acid dodecil fosforic	20	6	12	15,4	9,45	11,3	6,24
6	Cherosen	—	20	6	10,5		2,79		2,6
7		—	20	6	12		1,54		4,71
8	Cherosen regenerat	tributilfosfat	20	12	11,5		5,38		2,26
9	Cherosen		20	12	11,5		0,28		0,19
10			20	6	12		2,92		2,83
11	3-Metil butanol-1	acid dodecilfosforic	20	6	12		2,4		5,86

Tabelul 2

REZULTATELE ŞI CONDIŢIILE PURIFICĂRII SARAMURII NaCl ÎN REGIM DINAMIC CONTROLAT

Nr. prob.	Solvent	Aditiv	Saramură	t °C	T min	n rot/min.	Ca^{2+}, p.p.m.		Mg^{2+}, p.p.m.	
							c_0	c	c_0	c
1	3-Metil butanol-1	—	brută	55	12	300	112,15	110,933	25,5	24,034
2	3-Metil butanol-1	—	brută	55	12	1500	112,15	108,890	25,5	22,688
3	Cherosen	tributil fosfat	brută	55	12	300	112,15	110,891	25,5	24,067
4	Cherosen	tributil fosfat	brută	55	12	1500	112,15	106,988	25,5	21,757
5	3-Metil butanol-1	tributil fosfat	brută	55	6	1500	112,15	110,412	25,5	24,370
6	Cherosen	tributil fosfat	brută	55	12	1500	112,15	110,91	25,5	22,980
7	3-Metil butanol-1	—	purificată clasic	55	12	1500	15,991	6,425	22,253	9,334
8	Cherosen	tributil fosfat	purificată clasic	55	12	1500	15,991	9,348	22,253	9,557
9	3-Metil butanol-1	—	purificată cu EDTA	55	12	1500	24,53	23,381	23,378	14,680
10	Cherosen	tributil fosfat	purificată cu EDTA	55	12	1500	24,53	15,788	23,378	16,282

Considerînd valori echivalente pentru vîscozitatea şi greutatea specifică a diferitelor medii de lucru în cazul tuturor probelor, regimul de turbulenţă pentru $n = 300—1500$ rot/min., este definit de un $R_e = 150—750$; deci în general se lucrează cu un regim la limita turbulenţei $R_e < 10^3$.

În cadrul acestei etape, s-a încercat o modelare tehnologică a procesului de purificare, prin realizarea unui regim dinamic determinat, prin ridicarea temperaturii de lucru la 50—55°C, temperatură apropiată de temperatura medie a electrolitului.

Contactarea fazei organice cu cea apoasă de saramură s-a realizat prin agitarea, în diverse regimuri de turbulenţă, a amestecului termostatat.

Condiţiile de lucru şi rezultatele acestor determinări sînt redate în tabelul 2.

Raportul între faza organică şi soluţia apoasă de saramură este de 1 : 1 pentru probele în care s-a lucrat cu o saramură purificată în prealabil cu NaOH şi Na_2CO_3, respectiv cu acid etilendiamintetraacetic (EDTA), şi de 2 : 1 pentru probele în care s-a lucrat pe o saramură brută.

La purificarea primară a saramurii cu acid etilendiaminotetraacetic, ligand hexadentat ce poate coordina în jurul ionilor metalici prin patru atomi de oxigen şi doi atomi de azot, se formează chelaţii ionogeni de tipul $M(EDTA)_2$, unde $M = Ca^{2+}$ sau Mg^{2+} (1,27 g EDTA/l l saramură).

Concluzii

1. Este necesară o purificare primară a saramurii brute de NaCl prin metoda clasică de precipitare a Ca^{2+} şi Mg^{2+} cu Na_2CO_3 şi NaOH ($T = 55$°C, Re = 750, în condiţiile probei 7—8), pentru a se putea reduce conţinutul de Ca^{2+} la 16 p.p.m şi Mg^{2+} la 22,25 p.p.m. — 6,4 p.p.m Ca^{2+} şi 9,3 p.p.m Mg^{2+} —, respectiv la 9,34 p.p.m. Ca^{2+} şi 9,56 p.p.m Mg^{2+}. Această purificare s-a realizat prin extracţie lichid—lichid cu selectivitate ridicată la folosirea ca solvent a 3-metilbutanol-1 cu agent chelatizant 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolonă şi fără aditiv pentru proba 7 din tabelul 2 (2,9 g/l agent chelatizant la soluţie NaCl), respectiv utilizînd ca solvent cherosenul şi ca aditiv tributilfosfatul în aceleaşi condiţii pentru proba 8 din tabelul 2.

2. Intensificarea regimului hidrodinamic favorizează extracţia ionilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} în faza organică (probele 1—4 tabelul 2) chiar şi la utilizarea saramurii de NaCl fără purificare primară.

3. Posibilitatea recuperării solvenţilor folosiţi prin acelaşi tip de extracţie lichid—lichid (cu acid clorhidric diluat în raport volumetric de 1 : 1) şi reutilizarea lor în bune condiţii, folosind însă ca aditiv tributilfosfatul (proba 8, tabelul 1).

Notaţii

c_0 — concentraţie iniţială
c — concentraţie finală
I_c — curent de lampă
SW — lăţimea fantei
S — sensibilitatea înregistrată
Re — nr. Reynolds
n — turaţia agitatorului.

Bibliografie

1. * * * Rev. Chim (Bucureşti), 31, nr. 5, 1980, p. 443.
2. WALLMONDEU, W. Chemik, 1, 1981, p. 2.
3. * * * Rev. Chim., (Bucureşti) 30, nr. 11, 1979, p. 1154
4. GUIFFRE, L., CASTOLDI, A., MODICA, G. TEMPESTI, E. şi SPAZIANTE, P. M., Chem. Ind. 63, nr. 2, 1981, p. 79.
5. MARCU GH., „Chimia metalelor" Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979, p. 461—465, 622—633,

Intrat în redacţie: 20.III.1984

GUNTRAM STENZEL
KLAUS SCHMIDT

Valorificarea economică a gazelor reziduale provenite din sinteza amoniacului

C.Z.: 661.53:628.512

În momentul de față o problemă de importanță deosebită este reprezentată de optimizarea consumurilor de energie în toate ramurile tehnice, îndeosebi pentru construcția de instalații de temperaturi joase și mașini de forță. În această situație, analiza economică, în special cea referitoare la materiile prime, a actualizat aspectele esențiale privind gradul de valorificare și de optimizare economică. În lucrare se analizează aceste probleme folosind exemplul sintezei amoniacului din fracțiunea gazelor ce provin de la circuitul de sinteză în faza de decompresie a gazelor. Prelucrarea numerică a datelor obținute în instalațiile ce funcționează după procedeul expus s-a făcut cu ajutorul unui calculator de tip „VEY Komplette Chemieanlagen Dresden". S-a constatat, de asemenea, pentru perioade mari de funcționare, că randamentele de conversie a procedeului de contact pot depăși valorile prevăzute anterior, dacă se folosesc și instalațiile de recuperare a subproduselor.

A problem of special interest is represented by the optimization of the energy consumption in every technical branch especially of low temperature installations building and force devices. Thus, the economical analysis, and preferably the one refering to raw materials has actualized the main problems concerning the valorification degree and economical optimization. In this paper these problems are studied by using the case of the ammonia synthesis from the gaseous fraction resulting from the synthesis portion in the gase decomposition phase. The numerical processing of the data obtained in the installations functioning upon the already described procedure has been carried out by means of a computer VEY Komplette Chemieanlagen Dresden type. It has also been found by longer work time that the conversion yields of the catalytic procedure can be higher than the previously presumed values if by-product recovery installations are used.

В настоящем, проблемой особой важности является оптимизация расходов энергии во всех технических отраслей, особенно для строения устроиств низких температур и силовых машин. В этом положении экономический анализ, особенно относительно сырья, принёс на повестке дня главные аспекты степени освоения и экономической оптимизации. В работе анализируются эти проблемы используя пример синтеза аммияка от доли газов, произходящих из цепи синтеза в фазе сброса давления газов. Численная обработка данных, полученных в устройствах, которые работают по данному способу, проводили с помощью калькулятора типа „VEY Komplette Chemieanlagen Dresden". Тоже констатировали для больших периодов работы, что выходы конверсии контактного метода могут превысить раньше предвиденные значения если используют и устроиства рекуперации подпродуктов.

Optimizarea consumurilor energetice reprezintă o problemă actuală în realizarea obiectivelor tehnice care aparțin construcției de instalații pentru temperaturi joase și mașini de forță. O serie de considerente economice, legate în special de materiile prime, au actualizat problemele gradului de valorificare și ale optimizării economice.

Valorificarea economică a gazelor reziduale provenite din sinteza amoniacului reprezintă un exemplu de optimizare a consumurilor de energie și materiale în cazul tehnologiilor la scară mare, pentru care s-a obținut o confirmare practică a datelor rezultate din calcul.

În cazul procesului de sinteză a amoniacului rezultă o fracțiune din gazele ce provin de la circuitul de sinteză și două fracțiuni din faza de detență a gazelor. Aceste gaze reziduale conțin hidrogen, azot, metan, argon, amoniac, cripton, xenon, heliu și neon. Gazele care ies din circuitul de sinteză conțin procente de cinci ori mai mari de gaze nobile în comparație cu aerul. Proprietățile fizicochimice ale componentelor din gazele menționate sînt date în tabelul 1, pentru cazul unei pro-

Ing. GUNTRAM STENZEL și dr. ing. KLAUS SCHMIDT, VEB Komplette Chemieanlagen, Dresda, R.D.G.

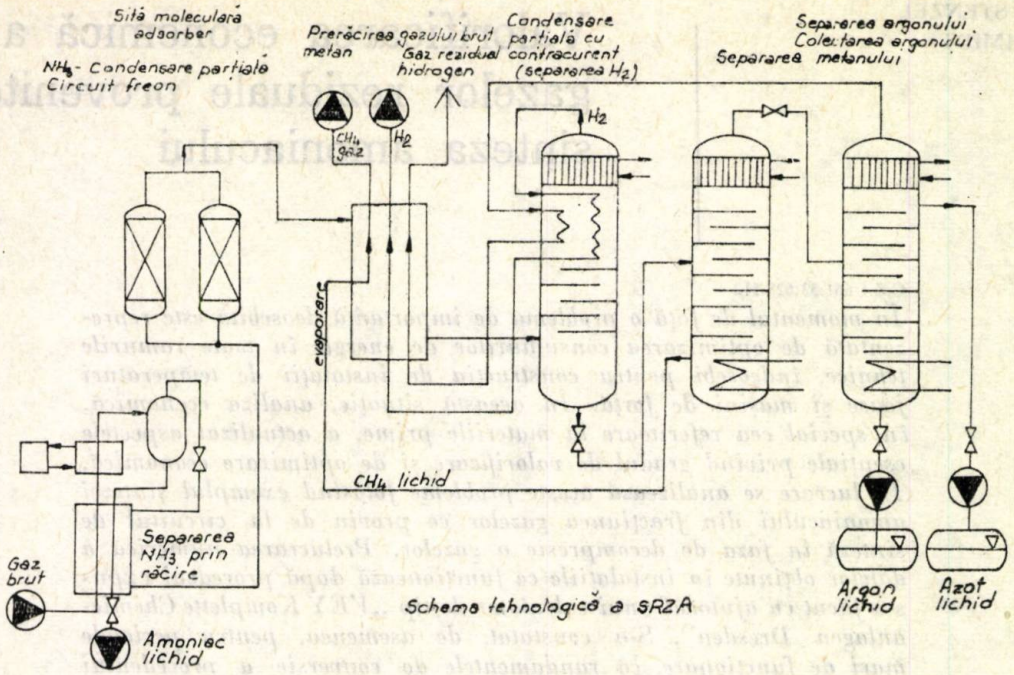


Fig. 1. Schema principială a procedeului de separare a componentelor din gazele reziduale, rezultate din procesul de fabricare a amoniacului.

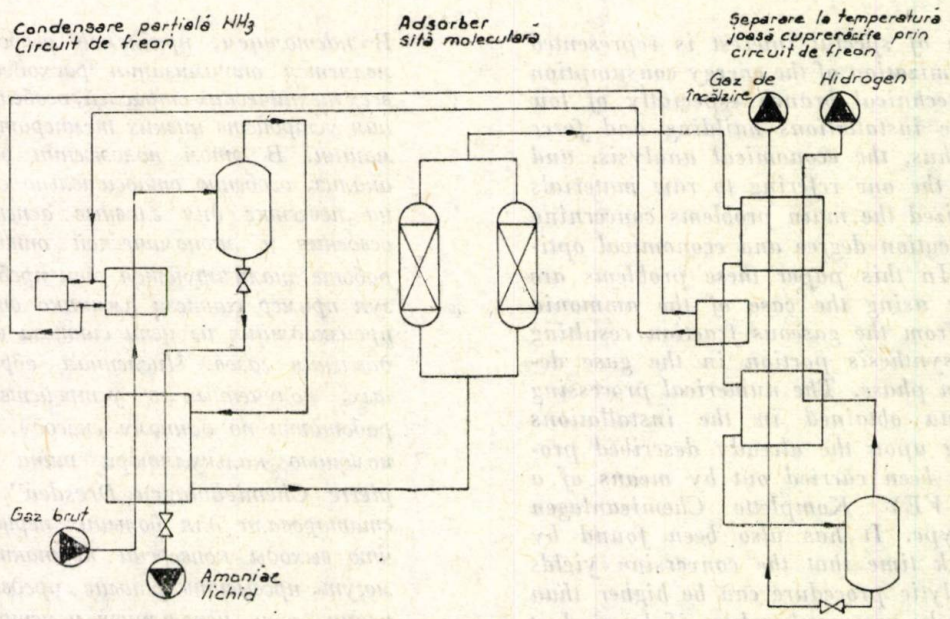


Fig. 2. Schema principială a unei instalații de recuperare a hidrogenului.

ducţii de 1360 t/zi amoniac, obţinut prin procedeul de sinteze „steam reforming" din gaz metan.

Se folosesc frecvent în practică aceste gaze pentru încălzire cu scopul realizării economiei de energie; acest proces are însă o serie de inconveniente importante care se enumeră după cum urmează:

1) prezenţa amoniacului în gazul rezidual conduce la formarea de produşi poluanţi (oxizi de azot);

2) se pierde o cantitate considerabilă de energie, datorită presiunii mari la care sînt comprimate gazele; în acelaşi timp se pierd şi materii prime valoroase reprezentate de cantităţile mari de gaze nobile pe care le conţin aceste fracţiuni.

Tabelul 1

PARAMETRII COMPONENTELOR DIN GAZELE DE SINTEZĂ A AMONIACULUI („STEAM REFORMING")

Produse	Amoniac lichid	Hidrogen gazos	Azot gazos sau lichid	Argon gazos sau lichid	Metan gazos sau lichid
NH_3—vol.%	99	—	—	—	—
H_2—vol.%	circa 1	93	0,5	< 1 vpm	—
N_2—vol.%		6	98,5	<10 vpm	—
Ar—vol.%		1	10	99,999	1
CH_4—vol.%			—	< 1 vpm	99
Randament, %	~ 99	~ 95	~ 90	~ 90	~ 100

O posibilitate de remediere a acestor dezavantaje este reprezentată de separarea componentelor, ceea ce permite folosirea acestora din urmă în realizarea de economii importante în procesul global de fabricaţie şi valorificare a subproduselor. Rezultatele deja obţinute au permis extinderea procedeului expus în lucrarea prezentă cu reducerea la un an a perioadei de amortizare a investiţiilor.

Procesul de separare a componentelor din gazele reziduale permite obţinerea fracţiunilor următoare (fig. 1):

1) se suplimentează cantitatea de amoniac;

2) se separă hidrogen care poate fi reintrodus în gazul de sinteză, permiţînd o creştere de 3,2% a producţiei de amoniac la un consum determinat de gaz metan; raportată la o producţie constantă de amoniac, economia de gaz metan este de 1,36%;

3) se separă argon în stare lichidă sau gazoasă care are importante utilizări industriale;

4) se separă azot care se poate folosi ca şi argonul în alte scopuri industriale; acest azot se poate de asemenea reintroduce alături de hidrogen în circuitul de alimentare împreună cu gazele de sinteză;

5) fracţiunea compusă din gaz metan se poate valorifica fie în procesul de sinteză, fie în calitate de combustibil; acesta poate să fie de asemenea furnizat altor consumatori pentru compensarea consumurilor de vîrf (sau după terminologia curent adoptată „Peak-Sheving");

6) ultima fracţiune este reprezentată de cripton şi xenon care se valorifică prin furnizarea către alte ramuri industriale.

O serie de caracteristici ale instalaţiei de separare a gazelor reziduale, provenite din sinteza amoniacului, sînt date în tabelul 2. O fracţiune compusă din 50—80% cripton şi xenon se separă de metan la temperatură scăzută. Purificarea acestui amestec de gaze nobile, în vederea comercializării, se poate face într-o instalaţie de dimensiuni reduse (tip laborator).

Schema de principiu a unei instalaţii de recuperare a hidrogenului din gazul de sinteză este reprezentată în figura 2. Această fază este precedată de o altă instalaţie de purificare.

În tabelul 3 se prezintă componentele unei instalaţii care funcţionează după principiul reprezentat schematic în figura 2. Folosirea acestei instalaţii permite o creştere a producţiei de 3,2% amoniac,

Tabelul 2

PARAMETRII PRODUŞILOR UNEI INSTALAŢII DE SEPARARE A GAZELOR REZIDUALE, REZULTATE DIN SINTEZA AMONIACULUI

Componente	Punct de fierbere la 0,1013 MPa (760 Torr) K	Analiza gazului în circuitul de purjare (EKG) vol. %	Analiza gazului în produsele de tanc (PEG) vol. %	Amestec de KEG + PEG vol. %	Analiza înainte de separare la temperaturi joase (fără NH_3) vol. %
H_2	20,4	58,2	42,0	55,2	56,7
N_2	77,4	19,4	14,0	18,4	18,9
Ar	87,3	5,3	5,2	5,3	5,4
CH_4	111,7	15,1	33,5	18,5	19,0
NH_3	239,8	2,0	5,3	2,6	
Σ		100.0	100.0	100.0	100.0
Cantitate, m^3/hIN		8000	1800	9800	9540
Presiune, MPa		24,5—27.5	3,43—3,92	3,43—3.92	3,43—3,92
Presiune, at		250—280	35—40	35—40	35—40
Temperatură, K		250—300	250—300	250—300	285

IN = În condiţii normale (273 16 K, O, 1013 MPa)

Tabelul 3

PARAMETRII UNEI INSTALAŢII DE RECUPERARE A HIDROGENULUI (CONDENSAREA PARŢIALĂ A AMONIACULUI, RĂCIREA PREALABILĂ CU „F 13" — KREISLANF").

	Gaz brut	Amoniac lichid	Hidrogen gazos	Gaz de încălzire
NH_3 — vol. %	1,4	99	—	—
H_2 — vol. %	60,9		91,6	16,2
N_2 vol. —%	19,9	1	7,2	39,8
Ar vol. —%	5,1		0,8	12,1
CH_4 vol.—%	12,7		0,4	31,9
Vol. — %	100,0	100.0	100.0	100.0
Cantitate (m^3/h i.N)	7 353	103	4 385	2 865
Presiune (MPa)	8,83	2,16	7,85	0,15
Presiune (kp/cm^2)	90	22	80	1,5

Necesar de energie (kW): 180
Necesar de apă de răcire: (m^3/h): 30
Cantitate de site moleculare: (kg): 1220
Necesar de NH_3 lichid (kg/h): 400 (reciclare sub formă de gaz la 30°C)

pentru un consum determinat al materiilor prime. Dar procedeul de separare și recuperare a hidrogenului mărește eficiența economică a instalației de sinteză a amoniacului sub următoarele trei aspecte:

1) se solicită mai puțin procesul de contact, ceea ce mărește durata de viață a catalizatorului;

2) se prelungește timpul de folosire a țevilor din schimbătorul de căldură primar, prin micșorarea amploarei transferului caloric;

3) nu mai este necesară faza de purificare a gazului brut.

Procedeul descris a funcționat cu succes timp de 25 ani, perioadă în care consumul de energie al instalațiilor s-a redus cu 50%, față de instalația fără separare și recuperarea componentelor gazelor reziduale.

Alte aspecte ale progreselor realizate în vederea valorificării componentelor gazoase reziduale sînt următoarele:

1) se obține cripton și xenon de înaltă puritate;

2) se obține amoniac fără folosirea agregatelor frigorifice;

3) se folosesc schimbătoare de căldură de tipul conductelor concentrice în vederea prelucrării gazelor sub presiune;

4) în procedeul global de valorificare se pot introduce în mod treptat diferitele faze de separare; se poate astfel începe cu realizarea instalației pentru recuperarea hidrogenului și numai după aceea să se introducă faza de separare a argonului.

Prelucrarea datelor obținute în instalații ce funcționează după procedeul expus s-a efectuat cu ajutorul unui calculator de tip „VEB Komplette Chemieanlagen Dresden". S-a constatat de asemenea, pentru perioade mari de funcționare, că randamentele de conversie ale procedeului de contact pot depăși valorile prevăzute inițial, dacă se folosesc și instalațiile de recuperare din figura 1, realizate de complexul „VEB Chemieanlagen Leipzig Grimma".

---

recenzii

A. BUTUCELEA: **Tehnici noi în spectroscopie.** Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984, 330 pag.

În ultimii 10—15 ani, două mari inovații — laserul și calculatorul electronic — au pătruns în spectroscopie, producînd o revoluție tehnică de proporții în aparatura și metodele de cercetare și cu profunde consecințe asupra calității rezultatelor obținute în cele mai diverse ramuri ale științei — fizică, chimie, biologie, astronomie, geologie. Spectroscopia este o ramură a tehnicii de cercetare a structurii, compoziției și proprietăților materiei. Obiectul său de studiu îl constituie de fapt atomii sau moleculele, considerate fie ca izolate, fie aflate în interacțiune în diferitele stări ale materiei, iar metoda sa de studiu constă în analizarea rezultatului interacțiunii dintre substanță și o radiație electromagnetică sau un flux de particule subatomice, încărcate electric.

Diversitatea ramurilor spectroscopiei este destul de mare așa încît cartea nu a putut aborda cu competență decît un număr mai mic de „spectroscopii". Selecția reflectă experiența de laborator a autorului. Aspectele legate de spectroscopia vibrațională beneficiază de un spațiu mai larg, reflectînd importanța majoră pe care ele o au în cercetarea structurală modernă. Un alt domeniu important, acela al spectroscopiei de luminiscență moleculară descrie unele tehnici noi de măsurare și amplificare a semnalului spectral.

Primul capitol prezintă modurile de măsurare spectroscopică, multiplexarea Hadamard, Fourier și folosirea multidetectorului. Al doilea capitol, scris în colaborare cu G. Munteanu, se referă la spectrometrul optic dispersiv (sursa de radiație, monocromatorul, detectarea și amplificarea semnalului, sisteme speciale de creștere a raportului semnal/zgomot). Rolul minicalculatorului în spectroscopie este descris în cadrul capitolului al 3-lea, unde sînt tratate și colectarea și prelucrarea datelor spectrale cu ajutorul minicalculatorului, aplicații bazate pe colectarea și prelucrarea numerică a datelor, precum și aplicații bazate pe transformarea semnalului spectral. Spectroscopia în infraroșu cu transformare Fourier, este prezentată în capitolul al 4-lea. El se referă la spectroscopia de absorbție și de emisie în infraroșu, interferometrul cu transformare Fourier, spectrele în IR ale unor specii tranziente, spectrele în IR ale unor surse slabe, obținerea de spectre cu rezoluție înaltă și foarte înaltă, măsurarea unor semnale slabe prin medierea interferogramelor, aplicații bazate pe avantaje decurgînd din folosirea minicalculatorului. Capitolul al 5-lea tratează spectroscopia Raman cu laser în care sînt descrise efectul Raman, spectrometrul Raman cu laser și aplicații, cum ar fi spectroscopia Raman normală și spectroscopia Raman de rezonanță. Capitolul al 6-lea este scris de G. Munteanu și se referă la aspecte moderne în spectroscopia de fluorescență (principiile măsurătorii spectrofluorimetrice, măsurători prin tehnica iluminării prin pulsuri, utilizarea detecției cu numărare de fotoni, rezolvarea spectrelor după fază și aplicații). Capitolul al 7-lea se referă la dicroismul circular optic și magnetic (principiul metodei și tehnica de măsurare). Spectroscopia fotoelectronică este descrisă în capitolul al 8-lea, unde sînt prezentate cîteva aspecte cuantice ale fotoemisiei, spectrometrul fotoelectronic cu radiații ultraviolete, cu radiații X și aplicații ale acestora.

Cartea se încheie cu un glosar de termeni, simboluri și unități utilizate în spectroscopie, promovînd recomandările IUPAP și IUPAC precum și cele ale SI de Unități. Este prezentată, de asemenea, o tabelă conținînd echivalența dintre diferite unități energetice utilizate în spectroscopie și o descriere a rețelei plane de difracție și un index de subiecte.

Cartea recenzată este destinată atît specialiștilor cît și altor cercetători interesați în acest domeniu din ce în ce mai util în cele mai diverse domenii ale științei.

D. I. MARCHIDAN

CORNELIA LEONTE
ALEXANDRU SZÉP
STELIAN PETRESCU

Modelarea procesului de dizolvare a sulfurii de sodiu brute în soluții cu diferite concentrații de Na_2S

C.Z.: 546.331.221.542.61

În cadrul cercetărilor întreprinse în vederea valorificării sulfatului de sodiu cromos s-a investigat viteza de dizolvare a topiturii în diferite soluții. Utilizînd metoda modelării macrocinetice și matematice au fost elaborate modelele matematice ale desfășurării procesului pe baza elementului macrostructural format din placa de topitură rece. În scopul verificării modelului propus, s-a conceput o instalație de laborator, originală, care a permis obținerea datelor primare. În lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor experimentale și modelul matematic stabilit.

During the researches performed in order to render profitable the natrium sulphate, attention was paid to the dissolving speed of the melt in various solutions. Mathematical models of the process were established using the macrokinetical and mathematical modelling, based on the macrostructural element obtained on the cold fusion plate. In order to check the model the authors designed and built an original laboratory installation by means of which they obtained the first data. This paper presents the experimental results and the mathematical model of the process.

В рамках исследований, проведенных с целью утилизации хромистого сернистого натрия изучалась скорость растворения расплава в различных растворах. Используя метод макрокинетического и математического моделирования были разработаны математические модели протекания процесса на основе макроструктурного элемента, образующегося на пластинке холодного расплава. С целью проверки предложенной модели разрабатывалась оригинальная лабораторная установка, позволившая получить первичные данные. В работе представлены результаты экспериментальных исследований и установленная математическая модель.

Dizolvarea sulfurii de sodiu brute în soluții cu diferite concentrații de Na_2S reprezintă un proces component din procesul tehnologic de fabricare a sulfurii de sodiu.

Studiul cineticii procesului prezintă importanță atît din punct de vedere tehnologic, cît și din punctul de vedere al teoriei procesului de dizolvare solid – lichid fără reacție chimică. În literatura de specialitate consacrată studiului procesului de dizolvare sînt prezentate o serie de modele hidrodinamice de contact și de tehnici experimentale [1–3], care sînt adecvate numai condițiilor specifice studiate.

Ținînd cont de condițiile instalațiilor discontinue actuale, la studiul cineticii procesului de dizolvare a sulfurii de sodiu brute, în această lucrare, se face apel la modelul elementului macrostructural format dintr-o placă de solid de o geometrie bine definită.

Pe baza modelului elementului structural se elaborează modelele matematice, verificate ulterior pe baza datelor experimentale proprii.

Prof. dr. ing. CORNELIA LEONTE, ing. ALEXANDRU SZÉP și ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Stabilirea modelelor matematice

Procesului dizolvării topiturii reci, reprezentat prin mecanismul macrocinetic (1, 2), i se poate atașa următoarea structură:

$$[Na_2S + Na_2SO_4 + A'']_s + [Na_2S + H_2O + A_1'']_l \rightarrow$$

$$\rightarrow [Na_2S + Na_2SO_4 + A_s'']_s + [Na_2S + Na_2SO_4 + H_2O + A_1'']_l \quad (1)$$

$$Na_2S_{[\,]s} \rightarrow Na_2S_{[\,]l} \quad (2)$$

$$\text{—— } Diz_{Na_2S} \longrightarrow \text{—— } T_{Na_2S_{[\,]l}} \longrightarrow \quad (3)$$

Conform acestui mecanism, procesul dizolvării sulfurii de sodiu poate fi descris de unul din cele trei modele macrocinetice posibile.

a. Modelul macrocinetic al dizolvării sulfurii de sodiu:

$$(-\bar{r}) = \frac{dn_{Na_2S}}{S\,d\tau} = K\Delta \quad (4)$$

b. Modelul macrocinetic al transferului de sulfură de sodiu:

$$(-\bar{q}) = \frac{\mathrm{d}n_{Na_2S}}{S\ \mathrm{d}\tau} = K_T \cdot C_{Na_2S[\ ]l} \qquad (5)$$

c. Modelul macrocinetic combinat dizolvare — transfer:

$$(-\bar{r}) = \frac{\mathrm{d}n_{Na_2S}}{S\ \mathrm{d}\tau} = K^* \cdot C_{Na_2S[\ ]l} \qquad (6)$$

Pentru stabilirea modelelor matematice bazate pe modelele macrocinetice, s-a făcut apel la modelul elementului macrostructural (7), (9) şi (10), format din placa de sulfură cu dimensiunile *a*, *b*, *h*, conform figurii 1:

$$(-\bar{r}) = \rho^*_{[\ ]s} \cdot a \cdot b \cdot \frac{1}{ab + (h-2x)(a+b)} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} \qquad (7)$$

unde:

x este grosimea stratului de solid dizolvat, m;
$\rho^*_{[\ ]s}$ — densitatea molară, $kmol \cdot m^{-3}$.

Făcînd apel la relaţia (8), relaţie ce exprimă dependenţa dintre x şi $\eta_{[\ ]s}$:

$$x = \frac{h}{2} \cdot \eta_{[\ ]s} \qquad (8)$$

şi înlocuind în relaţia (7) modelul macrocinetic al dizolvării şi rezolvînd integrala, rezultă modelele matematice integrate ale procesului de dizolvare [4], relaţiile (9) şi (10):

$$\tau = \frac{\rho_{[\ ]s} \cdot a \cdot b}{2\ K_\Delta} \{\ln(ab + ah + bh) - \ln[ab + ah + bh - h(a+b)\eta_{[\ ]s}]\} \qquad (9)$$

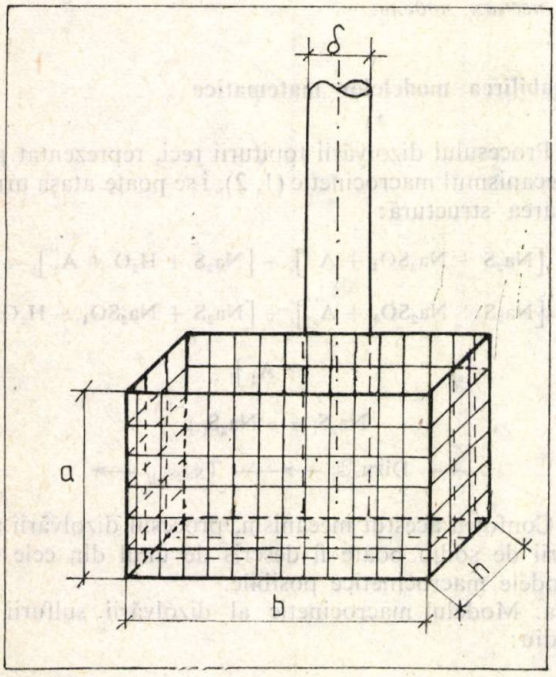


Fig. 1. Suport pentru placa de topitură rece.

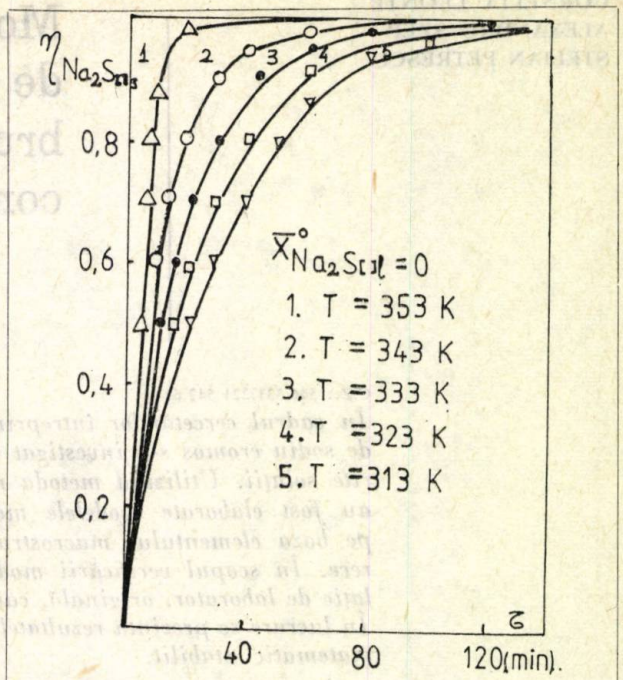


Fig. 2. Dependenţa $\eta_{Na_2S_{[\ ]s}} - \tau$ la diferite temperaturi, $\bar{X}^0_{Na_2S[\ ]l} = 0$

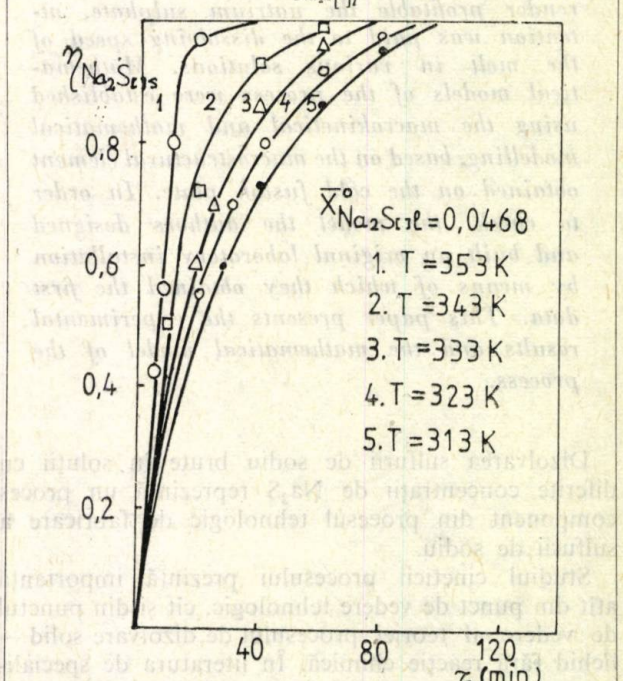


Fig. 3. Dependenţa $\eta_{Na_2S_{[\ ]s}} - \tau$ la diferite temperaturi, $\bar{X}^0_{Na_2S[\ ]l} = 0,0468$.

cînd $ab \gg h(a+b)$

$$\tau = \frac{\rho^*_{[\ ]s} \cdot a \cdot b}{4\ K_\Delta} \cdot \frac{1}{\sqrt{(a+b+h)^2 - 3(ab + ah + bh)}} \cdot \left[\ln \frac{3h^2\eta_{[\ ]s} - (a+b+h) - \sqrt{(a+b+h) - 3(ab + ah + bh)}}{3h\eta_{[\ ]s} - (a+b+h) + \sqrt{(a+b+h) - 3(ab + ah + bh)}} - \ln \frac{a+b+h+\sqrt{(a+b+h)^2 - 3(ab+ah+bh)}}{a+b+h-\sqrt{(a+b+h)^2-3(ab+ah+bh)}}\right] \text{ cînd } a \cdot b \cong (a+b) \cdot h \qquad (10)$$

Partea experimentală

Procesul de dizolvare a sulfurii de sodiu brute descris de mecanismul macrocinetic (1) şi (2) poate fi realizat fie într-un reactor cu agitare, fie în reactor cu strat fix de granule de solid.

Ţinînd cont de proprietăţile sulfurii brute (rezistenţă mecanică redusă, incluziuni de cocs şi impurităţi solide de granulaţie redusă), pentru cercetarea cineticii procesului s-a ales modelul hidrodinamic al reactorului discontinuu cu agitare. În scopul realizării unui contact $s-1$ pe toată durata procesului, s-a construit un agitator special, care, prin construcţie, a permis utilizarea sulfurii de sodiu brute drept palete ale agitatorului.

În acest scop, pe axul agitatorului s-a montat un „coş" din plasă de sîrmă de formă paralelipipedică (fig. 1), în care s-au introdus plăcile de sulfură fasonate la dimensiunile incintei.

Astfel, s-a creat condiţia unui contact $s-1$ pe toată suprafaţa exterioară a plăcii de sulfură.

Cercetările s-au efectuat la turaţie şi temperatură constantă, circa 400 rot/min, respectiv $T = 313-353$ K. Pentru a elimina pe cît posibil influenţa concentraţiei iniţiale, s-a lucrat cu soluţii cu concentraţii mici (0 şi 5% Na_2S).

Evoluţia procesului s-a urmărit prin determinarea din timp în timp a concentraţiei sulfurii de sodiu ($\overline{X}_{Na_2S[\ ]l}$), date care au servit la calculul gradului de transformare ($\eta_{Na_2S[\ ]s}$; $\eta_{[\ ]s}$)

$$\eta_{Na_2S[\ ]s} \cong \eta_{[\ ]s} = \frac{m^0_{H_2O} \cdot \dfrac{X^0_{Na_2S[\ ]l}}{1-\overline{X}^0_{Na_2S[\ ]l}}}{m^0_{[\ ]s}\overline{X}^0_{Na_2S[\ ]s}} \qquad (11)$$

Datele iniţiale obţinute au fost prelucrate sub forma curbelor cinetice $\eta_{Na_2S[\ ]s} - \tau$, prezentate în figurile 2 şi 3.

Verificarea modelelor matematice

Avînd în vedere faptul că, în condiţiile experimentale intreprinse $a \cdot b \cong (a+b) \cdot h$, modelul matematic

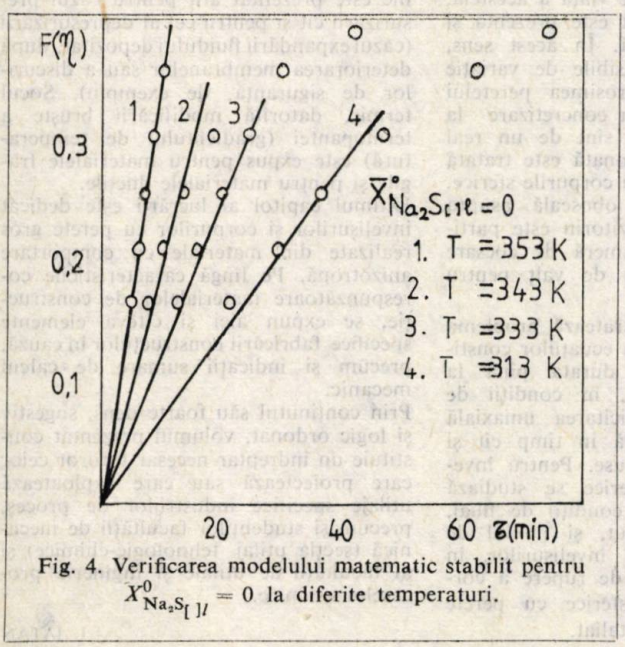


Fig. 4. Verificarea modelului matematic stabilit pentru $X^0_{Na_2S[\ ]l} = 0$ la diferite temperaturi.

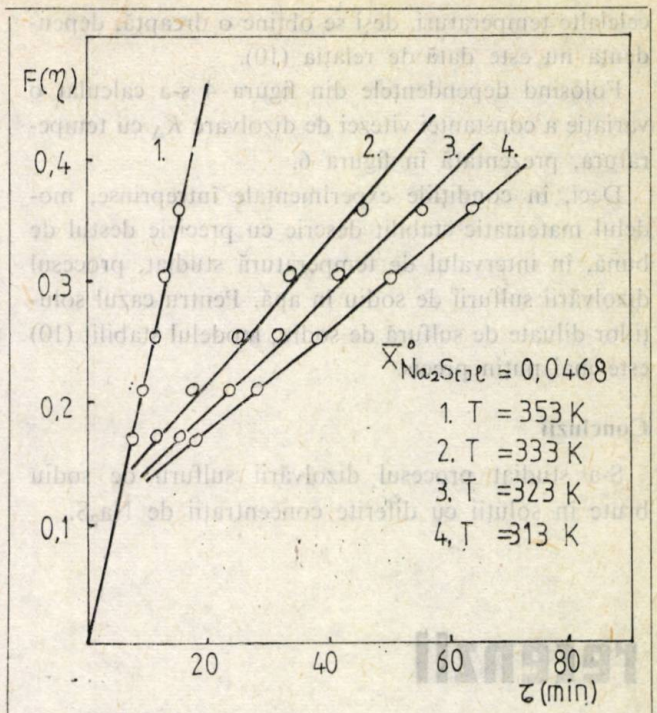


Fig. 5. Verificarea modelului matematic stabilit pentru $X^0_{Na_2S[\ ]l} = 0{,}0468$ la diferite temperaturi.

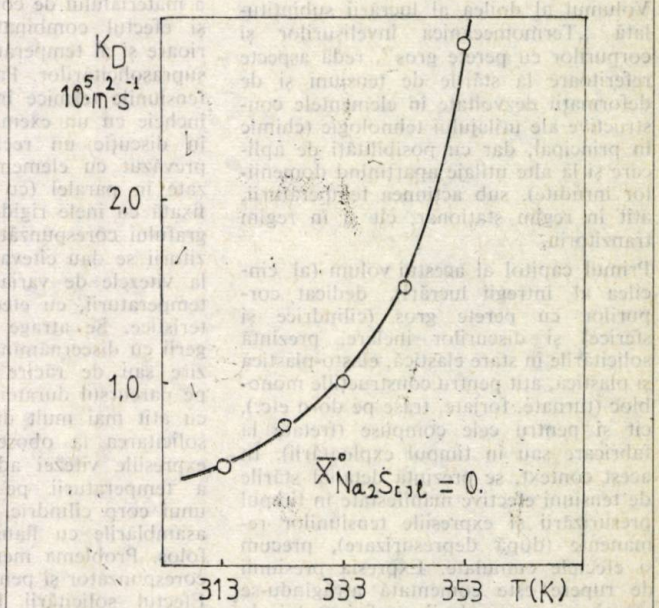


Fig. 6. Variaţia constantei vitezei procesului de dizolvare în funcţie de temperatură.

care a fost verificat este cel descris de ecuaţia (10). În scopul verificării modelului, datele primare au fost prelucrate în coordonate, $F(\eta) - \tau$. În figurile 4 şi 5 sînt prezentate dependenţele obţinute. Se poate constata că, în scopul utilizării apei ca dizolvant, datele experimentale verifică cu o precizie foarte bună, în intervalul $\eta_{[\ ]s} = 0-0{,}85$ modelul matematic, în schimb, în cazul utilizării soluţiilor de sulfură de sodiu, datele experimentale verifică cu o precizie bună numai la temperatura de 353 K, la

celelalte temperaturi, deşi se obţine o dreaptă, dependenţa nu este dată de relaţia (10).

Folosind dependenţele din figura 4 s-a calculat o variaţie a constantei vitezei de dizolvare K_Δ cu temperatura, prezentată în figura 6.

Deci, în condiţiile experimentale întreprinse, modelul matematic stabilit descrie cu precizie destul de bună, în intervalul de temperatură studiat, procesul dizolvării sulfurii de sodiu în apă. Pentru cazul soluţiilor diluate de sulfură de sodiu, modelul stabilit (10) este mai puţin precis.

Concluzii

S-a studiat procesul dizolvării sulfurii de sodiu brute în soluţii cu diferite concentraţii de Na_2S.

Datele experimentale obţinute într-un reactor cu model hidrodinamic original au fost prelucrate în scopul verificării modelelor matematice stabilite pe baza modelului plăcii.

Rezultatele obţinute arată că modelul stabilit descrie cu o precizie bună procesul dizolvării în apă a topiturii reci.

Bibliografie

1. MATUŞEVICI, L., N. Cristalizarea din soluţii în industria chimică Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971.
2. UHL, V. W., Mixing — Theory and practice, I şi II, Academic Press, New York, 1966, 1967.
3. CALISTRU, C., LEONTE C. Tehnologia substanţelor anorganice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
4. SZÉP., AL., IFRIM, L., LEONTE, C., PETRESCU, ST. „Industria uşoară" 30, nr. 6, 1983, p. 260.

Intrat în redacţie: 26.VII.1983

recenzii

V. V. JINESCU, **Utilaj tehnologic pentru industrii de proces**, vol. al 2-lea, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, 246 pag.

Volumul al doilea al lucrării subintitulată „Termomecanica învelişurilor şi corpurilor cu perete gros", redă aspecte referitoare la stările de tensiuni şi de deformaţii dezvoltate în elementele constructive ale utilajului tehnologic (chimic în principal, dar cu posibilităţi de aplicare şi la alte utilaje aparţinînd domeniilor înrudite), sub acţiunea temperaturii, atît în regim staţionar, cît şi în regim tranzitoriu.

Primul capitol al acestui volum (al cincilea al întregii lucrări), dedicat corpurilor cu perete gros (cilindrice şi sferice) şi discurilor inelare, prezintă solicitările în stare elastică, elasto-plastică şi plastică, atît pentru construcţiile monobloc (turnate, forjate, trase pe dorn etc.), cît şi pentru cele compuse (fretate la fabricare sau în timpul exploatării). În acest context, se prezintă detaliat stările de tensiuni efective manifestate în timpul presurizării şi expresiile tensiunilor remanente (după depresurizare), precum şi efectele cumulate. Expresia presiunii de rupere este comentată atrăgîndu-se atenţia asupra valorii coeficientului de siguranţă, ales pentru cazuri concrete. Pentru corpurile obţinute prin fretare, se redau expresiile pentru calculul valorii necesare a presiunii de fretare, atît pentru corpurile cilindrice şi sferice metalice cît şi pentru corpurile din beton armat, cu înveliş metalic la interior.

Capitolul al şaselea este dedicat tensiunilor termice dezvoltate în domeniul elastic de solicitare sau în domeniul plastic (tensiuni termice remanente). Stările de tensiuni sînt analizate pentru regimurile staţionare şi pentru cele tranzitorii ale temperaturii de lucru, atît în cazul încărcării axial-simetrice, cît şi al celei neaxial-simetrice. Avînd în vedere şi efectul de contur, expresia tensiunii termice inelare este corectată în mod corespunzător. Se pune totodată problema pierderii stabilităţii învelişurilor sub acţiunea tensiunilor termice. Luînd în discuţie stările favorabile de solicitare a materialului de construcţie, se prezintă şi efectul combinat al presiunii interioare şi al temperaturii, pentru evitarea suprasolicitărilor. Paragraful referitor la tensiunile termice în regim staţionar se încheie cu un exemplu de calcul, ce ia în discuţie un recipient sub presiune prevăzut cu elemente constructive aşezate în paralel (cu manta de încălzire fixată cu inele rigide). În debutul paragrafului corespunzător regimurilor tranzitorii se dau cîteva indicaţii referitoare la vitezele de variaţie a presiunii şi a temperaturii, cu efectele practice caracteristice. Se atrage atenţia asupra alegerii cu discernămînt a duratei de încălzire sau de răcire a unei construcţii, pe parcursul duratei de viaţă a acesteia, cu atît mai mult dacă este prezentă şi solicitarea la oboseală. În acest sens, expresiile vitezei admisibile de variaţie a temperaturii pe grosimea peretelui unui corp cilindric, cu concretizare la asamblările cu flanşe, sînt de un real folos. Problema menţionată este tratată corespunzător şi pentru corpurile sferice. Efectul solicitării la oboseală asupra duratei regimului tranzitoriu este particularizat pentru o cameră de cocsare şi pentru un cilindru de valţ pentru cauciuc.

Capitolul al şaptelea tratează problema fluajului. După redarea ecuaţiilor constitutive, se estimează durata pînă la rupere a materialelor, în condiţii de fluaj, atît pentru solicitarea uniaxială constantă sau variabilă în timp cît şi pentru solicitări compuse. Pentru învelişuri cilindrice şi sferice se studiază rezistenţa acestora în condiţii de fluaj, menţionîndu-se, pe scrut, şi modul de apreciere a stabilităţii învelişurilor, în acest context. Durata de rupere a corpurilor cilindrice şi sferice cu perete gros este analizată detaliat.

Oboseala învelişurilor şi a corpurilor cu perete gros este studiată în capitolul al optulea. După trecerea sumară în revistă a comportării materialelor la oboseală se prezintă elementele caracteristice unei astfel de solicitări sub acţiunea sarcinilor mecanice şi/sau termice, scoţîndu-se în evidenţă şi efectul corodării şi al concentratorilor de tensiuni. Datele expuse sînt utile pentru activitatea de proiectare sau pentru estimarea duratei de viaţă, ulterioară reviziilor.

Capitolul al nouălea studiază solicitările prin şoc ale învelişurilor şi corpurilor cu perete gros. După prezentarea cazurilor cînd se manifestă o atare solicitare, urmează expresiile de calcul al stării de deformare şi al pulsaţiilor proprii ale construcţiilor analizate, respectiv, al coeficienţilor de suprasolicitare. Şocul mecanic este prezentat atît pentru cazul presurizării cît şi pentru cel al depresurizării (cazul expandării fluidului depozitat, după deteriorarea membranelor sau a discurilor de siguranţă, de exemplu). Şocul termic, datorită modificării bruşte a termopantei (gradientului de temperatură) este expus pentru materialele fragile şi pentru materialele ductile.

Ultimul capitol al lucrării este dedicat învelişurilor şi corpurilor cu perete gros realizate din materiale cu comportare anizotropă. Pe lîngă caracteristicile corespunzătoare materialelor de construcţie, se expun aici şi cîteva elemente specifice fabricării construcţiilor în cauză, precum şi indicaţii sumare de calcul mecanic.

Prin conţinutul său foarte dens, sugestiv şi logic ordonat, volumul prezentat constituie un îndreptar necesar tuturor celor care proiectează sau care exploatează utilaje specifice industriilor de proces, precum şi studenţilor facultăţii de mecanică (secţia utilaj tehnologic-chimice) şi al facultăţii de utilaje şi ingineria proceselor chimice.

I. IATAN

LEONARD BADEA
ADRIAN CUTCUTACHE

Modelarea bilanțurilor termice în condiții de risc și incertitudine. O aplicație*

C.Z.: 66.012.34

Lucrarea tratează o aplicație a unei metode pentru optimizarea bilanțurilor termice atunci cînd parametrii sistemului sînt cunoscuți în condiții de risc și incertitudine. Aplicația se referă la un sistem de transfer termic conectat la un sistem tehnologic. Sistemul este constituit din două subsisteme de transfer termic care realizează încălzirea, respectiv răcirea unor fluxuri tehnologice. Subsistemele sînt interconectate cu fluxuri de agent termic. Parametrii sistemului și anume entalpiile agenților termici și cantitățile de căldură necesare a fi transferate în subsisteme sînt cunoscuți în condiții de risc și incertitudine.

The paper deals with an application of a method for the optimization of heat balances when the system parameters are known under conditions of risk and uncertainty. The application regards a heat transfer system associated with a processing system. The system consists of two heat transfer subsys- tems performing heating and cooling of certain processing streams, respectively. The subsystems are interconnected by heat carrier streams. The parameters of the system, namely the enthalpies of the heat carrier streams and the heat quantities required to be transferred into the subsystems are known under conditions of risk and uncertainty.

В работе представлено применение метода оптимизации термических балансов в случае когда параметры системы известны в условиях риска и неопределенности. Применение относится к системе етермической передачи, подключенной к технологической системе. В состав системы входят две подсистемы термической передачи, которые осуществляют обогревание, соответственно охлаждение отдельных технологических потоков. Подсистемы взаимносвязаны с потоками термического агента. Параметры системы а именно энтапии термических агентов и количества тепла, необходимые для передачи в подсистемах известны в условиях риска и неопределенности.

Recent a fost prezentată în detaliu o metodă pentru optimizarea bilanțurilor termice ale sistemelor tehnologice atunci cînd parametrii respectivi sînt cunoscuți în condiții de risc și incertitudine [1].

Metoda se bazează pe o procedură în două etape și anume:

— optimizarea structurii sistemului atunci cînd constantele incerte ale modelului sînt exprimate prin valorile lor limită (maxime și minime) și

— determinarea variabilelor corespunzător tuturor combinațiilor posibile ale valorilor constantelor incerte, pe baza structurii sistemului stabilită anterior.

Exemplu. Un sistem de transfer termic este constituit din două subsisteme de transfer *1* și *2*, care realizează încălzirea fluxului de materiale G_1, respectiv răcirea fluxului de materiale G_2 (figura 1).

Subsistemele sînt interconectate prin agenții termici $q_{S(12)}$ și $q_{T(21)}$ care conțin cantitățile de căldură $Q_{S(12)}$ și $Q_{T(21)}$.

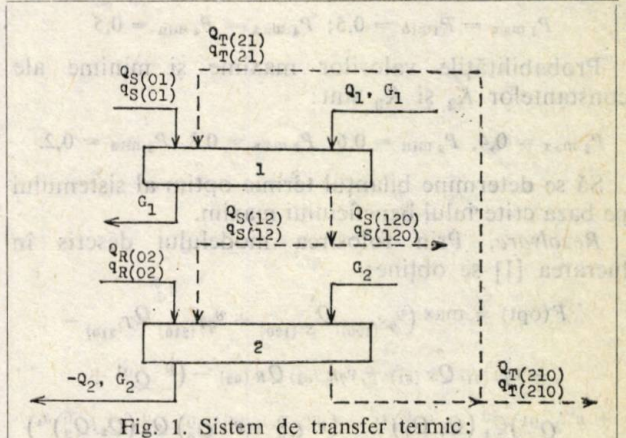


Fig. 1. Sistem de transfer termic:
1, 2 — subsistem de transfer termic.

* Lucrarea a fost prezentată la „Al 8-lea Congres Internațional de Inginerie Chimică, Proiectarea Utilajului Chimic și Automatizare (CHISA '84)", Praga, septembrie 3—7, 1984.

Dr. ing. LEONARD BADEA, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.
Ing. ADRIAN CUTCUTACHE, Centrul de Calcul al Industriei Chimice — București.

În subsistemele 1 şi 2 intră agenţii termici $q_{S\,(01)}$ şi $q_{R\,(02)}$ proveniţi din exteriorul sistemului. Cantităţile lor de căldură sînt $Q_{S\,(01)}$ şi $Q_{R\,(02)}$.

Din subsistemele 1 şi 2 ies agenţii termici $q_{S\,(120)}$ şi $q_{T\,(210)}$. Cantităţile lor de căldură sînt $Q_{S\,(12)}$ şi $Q_{T\,(21)}$.

Cantităţile de căldură Q_1 şi Q_2 care sînt necesare pentru încălzirea subsistemului 1, respectiv pentru răcirea subsistemului 2 (kcal/h) sînt:

$$2\,450\,000 = K_{1\,\min} \leqslant Q_1 = K_1 \leqslant K_{1\,\max} = 2\,550\,000$$

$$2\,156\,000 = -K_{2\,\min} \leqslant Q_2 = -K_2 \leqslant -K_{2\,\max} = 2\,244\,000$$

Entalpiile agenţilor termici $q_{S\,(01)}$, $q_{S\,(12)}$ sau $q_{S\,(120)}$, $q_{R\,(02)}$, $q_{T\,(21)}$ sau $q_{T\,(210)}$ (kcal/kg) sînt:

$$u_{S\,(01)} = 300$$

$$18 = K_{3\,\min} \leqslant u_{S\,(12)} = u_{S\,(120)} = K_3 \leqslant K_{3\max} = 22$$

$$u_{R\,(02)} = 10$$

$$285 = K_{4\,\min} \leqslant u_{T\,(21)} = u_{T\,(210)} = K_4 \leqslant K_{4\,\max} = 315$$

Preţurile (lei/kcal) cantităţilor respective de căldură $Q_{S\,(01)}$, $Q_{S\,(120)}$, $Q_{R\,(02)}$, $Q_{T\,(210)}$ sînt:

$$v_{qS\,(01)} = 0{,}00008;\ v_{qS\,(120)} = 0{,}00002;\ v_{qR\,(02)} = 0{,}00003;\ v_{qT\,(210)} = 0{,}00006.$$

Costurile de operare în subsistemele 1 şi 2 pentru cantităţile de căldură de referinţă Q_1^0 şi Q_2^0, exceptînd costurile de amortizare a utilajelor (lei/kcal) sînt:

$$v''_{Q_1^0},\ v'''_{Q_2^0} = 0{,}000005$$

Costurile de amortizare a utilajelor subsistemelor 1 şi 2, pentru cantităţile de cădură de referinţă Q_1^0 şi Q_2^0 (lei/kcal) sînt:

$$v'''_{Q_1^0},\ v'''_{Q_2^0} = 0{,}000001$$

Cantităţile de căldură transferate prin subsistemele 1 şi 2 (kcal/h) sînt:

$$Q_1^0,\ Q_2^0 = 2000000$$

Coeficienţii de ridicare la scară a costurilor de operare sînt:

$$a_1,\ a_2 = 0{,}7$$

Probabilităţile valorilor maxime şi minime ale constantelor K_1 şi K_4 sînt:

$$P_{1\,\max} = P_{1\min} = 0{,}5;\ P_{4\,\max} = P_{4\,\min} = 0{,}5$$

Probabilităţile valorilor maxime şi minime ale constantelor K_2 şi K_3 sînt:

$$P_{2\,\max} = 0{,}4,\ P_{2\,\min} = 0{,}6;\ P_{3\,\max} = 0{,}8,\ P_{3\,\min} = 0{,}2.$$

Să se determine bilanţul termic optim al sistemului pe baza criteriului beneficiului maxim.

Rezolvare. Prin folosirea modelului descris în lucrarea [1] se obţine:

$$F(\text{opt}) = \max\left(v_{qS_{(120)}} Q_{S\,(120)} + v_{qT(210)} Q_{T_{(210)}} - v_{qS\,(01)} Q_{S\,(01)} - v_{qR\,(02)} Q_{R\,(02)} - \left(v'' Q^{01} + v''' Q^{01}\right) Q_1^0 \left(Q_1/Q_1^0\right)^{a_1} - \left(v'' Q_2^0 + v''' Q_2^0\right) Q_2^0 \left(Q_2/Q_2^0\right)^{a_2}\right) \quad \text{(E 1.1)}$$

cu restricţiile:

$$Q_1 = Q_{S\,(01)} + Q_{T\,(21)} - Q_{S\,(12)} - Q_{S\,(120)} \quad \text{(E 1.2)}$$

$$Q_2 = Q_{R\,(02)} + Q_{S\,(12)} - Q_{T\,(21)} - Q_{T\,(210)} \quad \text{(E 1.3)}$$

$$Q_{S\,(01)} = u_{S\,(01)}\, q_{S\,(01)} \quad \text{(E 1.4)}$$

$$K_{3\,\min}(q_{S\,(12)} + q_{S\,(120)}) \leqslant Q_{S\,(12)} + Q_{S\,(120)} \leqslant K_{3\,\max}(q_{S\,(12)} + q_{S\,(120)}) \quad \text{(E 1.5)}$$

$$Q_{R\,(02)} = u_{R\,(02)}\, q_{R\,(02)} \quad \text{(E 1.6)}$$

$$K_{4\,\min}(q_{T\,(21)} + q_{T\,(210)}) \leqslant Q_{T\,(21)} + Q_{T\,(210)} \leqslant K_{4\,\max}(q_{T\,(21)} + q_{T\,(210)}) \quad \text{(E 1.7)}$$

$$q_{S\,(01)} + q_{T\,(21)} = q_{S\,(12)} + q_{S\,(120)} \quad \text{(E 1.8)}$$

$$q_{R\,(02)} + q_{S\,(12)} = q_{T\,(21)} + q_{T\,(210)} \quad \text{(E 1.9)}$$

$$Q_{S\,(12)}/q_{S\,(12)} = Q_{S\,(120)}/q_{S\,(120)} \quad \text{(E 1.10)}$$

$$Q_{T\,(21)}/q_{T\,(21)} = Q_{T\,(210)}/q_{T\,(210)} \quad \text{(E 1.11)}$$

$$K_{1\,\min} \leqslant Q_1 \leqslant K_{1\,\max} \quad \text{(E 1.12)}$$

$$-K_{2\,\min} \leqslant Q_2 \leqslant -K_{2\,\max} \quad \text{(E 1.13)}$$

Notînd: $x_1 = Q_1$, $x_2 = Q_{S\,(01)}$, $x_3 = Q_{T\,(21)}$, $x_4 = Q_{S\,(12)}$, $x_5 = Q_{S\,(120)}$, $x_6 = q_{S\,(01)}$, $x_7 = q_{T\,(21)}$, $x_8 = q_{S\,(12)}$, $x_9 = q_{S\,(120)}$, $x_{10} = -Q_2$, $x_{11} = Q_{R\,(02)}$, $x_{12} = Q_{T\,(210)}$, $x_{13} = q_{R\,(02)}$, $x_{14} = q_{T\,(210)}$,

se obţine:

$$F(\text{opt}) = \max\left(0{,}00002x_5 + 0{,}00006x_{12} - 0{,}00008x_2 - 0{,}00003x_{11} - 0{,}000006 \cdot 2000000\,(x_1/2000000)^{0.7} - 0{,}000006 \cdot 2000000\,(x_{10}/2000000)^{0.7}\right)$$

cu restricţiile:

$$x_1 = x_2 + x_3 - x_4 - x_5$$

$$-x_{10} = x_{11} + x_4 - x_3 - x_{12}$$

$$x_2 = 300x_6$$

$$18(x_8 + x_9) \leqslant x_4 + x_5 \leqslant 22(x_8 + x_9)$$

$$x_{11} = 10x_{13}$$

$$285(x_7 + x_{14}) \leqslant x_3 + x_{12} \leqslant 315(x_7 + x_{14})$$

$$x_6 + x_7 = x_8 + x_9$$

$$x_{13} + x_8 = x_7 + x_{14}$$

$$x_5/x_9 = x_4/x_8$$

$$x_3/x_7 = x_{12}/x_{14}$$

$$2\,450\,000 \leqslant x_1 \leqslant 2\,550\,000$$

$$2\,156\,000 \leqslant x_{10} \leqslant 2\,244\,000$$

Utilizînd un algoritm bazat pe descompunerea problemei neliniare în mai multe probleme liniare care pot fi rezolvate succesiv, se obţine:

$F(\text{opt}) = -44{,}11$ lei/h; $x_1 = 2450000$; $x_2 = 219149$; $x_3 = 2380000$; $x_4 = 136000$; $x_5 = 13149$; $x_6 = 730{,}50$; $x_7 = 7555{,}56$; $x_8 = 7555{,}56$; $x_9 = 730{,}50$; $x_{10} = 2244000$; $x_{11} = 0$; $x_{12} = 0$; $x_{13} = 0$; $x_{14} = 0$.

Valorile necunoscutelor x_1—x_5, x_{10}—x_{12} sînt în kcal/h iar cele ale necunoscutelor x_6—x_9, x_{13}, x_{14} sînt în kg/h.

Soluţia corespunde structurii optime a sistemului în cazul cel mai favorabil de operare a acestuia.

Tabelul 1

COMBINAȚIILE VALORILOR CONSTANTELOR INCERTE ȘI PROBABILITĂȚILE LOR

Combinația, h	K_{1h}	K_{2h}	K_{3h}	K_{4h}	Probabilitatea, P_h
1	2550000	2244000	22	315	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,08
2	2550000	2156000	22	315	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,12
3	2550000	2244000	22	285	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,08
4	2550000	2156000	22	285	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,12
5	2450000	2244000	22	315	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,08
6	2450000	2156000	22	315	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,12
7	2450000	2244000	22	285	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,08
8	2450000	2156000	22	285	0,8 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,12
9	2550000	2244000	18	315	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,02
10	2550000	2156000	18	315	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,03
11	2550000	2244000	18	285	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,02
12	2550000	2156000	18	285	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,03
13	2450000	2244000	18	315	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,02
14	2450000	2156000	18	315	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,03
15	2450000	2244000	18	285	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,4 = 0,02
16	2450000	2156000	18	285	0,2 · 0,5 · 0,5 · 0,6 = 0,03

Prin folosirea celui de-al doilea model [1] se obține:

$$x_1 = x_2 + x_3 - x_5 - x_4 \quad \text{(E 2.1)}$$

$$-x_{10} = x_{11} + x_4 - x_3 - x_{12} \quad \text{(E 2.2)}$$

$$x_2 = 300x_6 \quad \text{(E 2.3)}$$

$$x_4 + x_5 = K_{3h}(x_8 + x_9) \quad \text{(E 2.4)}$$

$$x_{11} = 10x_{13} \quad \text{(E 2.5)}$$

$$x_3 + x_{12} = K_{4h}(x_7 + x_{14}) \quad \text{(E 2.6)}$$

$$x_6 + x_7 = x_8 + x_9 \quad \text{(E 2.7)}$$

$$x_{13} + x_8 = x_7 + x_{14} \quad \text{(E 2.8)}$$

$$x_5/x_9 = x_4/x_8 = (x_4 + x_5)/(x_8 + x_9) = K_{3h} \quad \text{(E 2.9)}$$

$$x_3/x_7 = x_{12}/x_{14} = (x_3 + x_{12})/(x_7 + x_{14}) = K_{4h} \quad \text{(E 2.10)}$$

$$x_1 = K_{1h} \quad \text{(E 2.11)}$$

$$x_{10} = K_{2h} \quad \text{(E 2.12)}$$

$$x_{11} = 0 \quad \text{(E 2.13)}$$

$$x_{12} = 0 \quad \text{(E 2.14)}$$

Modelul reprezintă un sistem de 14 ecuații cu 14 necunoscute.

Prin rezolvarea modelului corespunzător tuturor combinațiilor posibile ale valorilor maxime și minime ale constantelor incerte K_1, K_2, K_3 și K_4 (tabelul 1) se obțin valorile respective ale necunoscutelor. Tabelul 1 reprezintă de asemenea probabilitățile combinațiilor valorilor constantelor incerte.

Modelul constituit din ecuațiile (E 2. 1) — (E 2.14) poate fi de asemenea folosit pentru determinarea valorilor necunoscutelor atunci cînd sînt luate în considerare valorile nominale ale constantelor incerte.

Rezultatele obținute prin rezolvarea modelelor menționate sînt arătate în tabelul 2.

Valorile prezentate în tabelul 2 pot fi folosite pentru proiectarea utilajului sistemului.

Valorile funcției obiectiv corespunzător tuturor combinațiilor posibile ale valorilor constantelor incerte pot fi calculate cu relația [1]:

$$F_h = (v_{qS(120)} Q_{S(120)} + v_{qT(210)} Q_{T(210)} - v_{qS(01)} Q_{S(01)} - v_{qR(02)} Q_{R(02)} - v'' Q^{01} Q_1^0 (Q_1/Q_1^0)^{a_1} -$$

Tabelul 2

VALORILE NECUNOSCUTELOR X_1—X_{14} (MAXIME, MINIME ȘI CELE CORESPUNZĂTOARE VALORILOR NOMINALE) ȘI RAPORTUL (X_{max}/X_{nom}) 100%

	x_{max}	x_{min}	x_{nom}	$\frac{(x_{max}/x_{nom})}{100\%}$
x_1	2550000	2450000	2500000	102
x_2	425180	219149	332281	128
x_3	2431711	2286667	2357819	103
x_4	187711	130667	166619	113
x_5	31180	13149	23481	133
x_6	1417,3	730,5	1107,6	128
x_7	8532,3	7259,3	7859,4	109
x_8	8532,3	7259,3	7859,4	109
x_9	1417,3	730,5	1107,6	128
x_{10}	2244000	2156000	2191200	102
x_{11}	0	0	0	—
x_{12}	0	0	0	—
x_{13}	0	0	0	—
x_{14}	0	0	0	—

$$- v''' Q^{01} Q_1^0 (Q_{1\,max}/Q_1^0)^{a_1} - v'' Q^{02} Q_2^0 (Q_2/Q_2^0)^{a_2} - v''' Q^{02} Q_2^0 (Q_{2max}/Q_2^0)^{a_2} \quad \text{(E 3)}$$

Valorile respective (lei/h) sînt: $F_1 = -53,16$; $F_2 = -60,32$; $F_3 = -53,16$; $F_4 = -60,32$; $F_5 = -44,36$; $F_6 = -51,52$; $F_7 = -44,36$; $F_8 = -51,52$; $F_9 = -52,88$; $F_{10} = -59,90$; $F_{11} = -52,88$; $F_{12} = -59,90$; $F_{13} = -44,17$; $F_{14} = -51,25$; $F_{15} = -44,17$; $F_{16} = -51,25$.

Valoarea medie a funcției obiectiv [1] este:

$$F_{av} = -53,00 \text{ lei/h}$$

Această valoare poate fi folosită pentru estimarea performanțelor sistemului de transfer termic în condiții de risc și incertitudine și pentru compararea rezultatelor supradimensionării cu cele obținute prin folosirea valorilor nominale ale constantelor incerte.

Bibliografie

1. BADEA, L., CUTCUTACHE, A., „Bilanțuri de energie termică în condiții de risc și incertitudine", lucrare prezentată la: „Al 3-lea Congres Internațional de Calculatoare și Inginerie Chimică". Aprilie 19—21, 1983, Paris.

Intrat în redacție: 28.XI.1984

GHEORGHE BEIZADEA
MIHAI V. POPA
EUGEN ROMAN
VIRGINIA DĂSCĂLESCU

Rezistența la coroziune a unor oțeluri carbon și inoxidabile în apa de mare

C.Z.: 620.193: 669.14.018.8

S-a urmărit determinarea rezistenței la coroziune în apă de mare a oțelului carbon OL-37 și a unor oțeluri inoxidabile austenitice și feritice. Studiile s-au efectuat în condiții de laborator și în condiții naturale, în regim static sau dinamic, urmărindu-se mecanismul coroziunii și forma de atac corosiv al materialelor testate.

The corrosion resistance in sea water of OL-37 carbon steel and of some austenitic and ferritic stainless steels was studied. The investigation was conducted in laboratory and natural conditions, in static and dynamic regime. The mechanism of corrosion as well as the nature of corrosive attack of metallic materials tested were studied.

Была изучена коррозионная устойчивость в морской воде углеродистой стали OL-37 и некоторых аустенитовых и ферритных нержавеющих сталей. Исследования проводились в лабораторных и природных условиях, в статическом или динамическом режиме, следя за механизмом коррозии и формой коррозионной атаки испытанных материалов.

Procesul de coroziune a materialelor metalice în apă de mare este de natură electrochimică, reacțiile decurgînd cu transfer de sarcină, într-un mediu cu o bună conductibilitate electrică, de aproximativ $0{,}05^{-1} \cdot cm^{-1}$. Pentru cazul oțelului imersat în apă de mare — mediu neutru sau slab alcalin —, cu un conținut de 6 mg/l oxigen dizolvat, la temperatura de 15°C [1, 2], cuplul reacțiilor electrochimice care se desfășoară simultan pe suprafața metalică este:

$$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e \quad \text{(reacția anodică)}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \quad \text{(reacția catodică)}$$

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^-.$$

Coroziunea în apă de mare a oțelurilor carbon și inoxidabile este controlată de reacția catodică de reducere a oxigenului dizolvat, care funcționează ca depolarizant. Cu cît concentrația acestuia la suprafața metalului va fi mai ridicată, cu atît viteza de coroziune a oțelului va fi mai mare.

Acțiunea corosivă a apei de mare asupra oțelurilor carbon și inoxidabile din instalațiile industriale este datorată atît conținutului de săruri din componența acesteia [3], cît și altor factori, ca: viteza de curgere a apei [4], temperatura apei [5], prezența de micro- și macroorganisme [6—8], aerări diferențiale sau coroziuni galvanice [9].

Datorită proprietăților generale de rezistență bună la coroziune, a stabilității chimice remarcabile, oțelurile inoxidabile sînt folosite în instalații ce funcționează cu sau în apă de mare.

Ing. GHEORGHE BEIZADEA, dr. chim. MIHAI V. POPA, dr. chim. EUGEN ROMAN și ing. VIRGINIA DĂSCĂLESCU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

Lucrarea se ocupă de stabilirea rezistenței la coroziune a unor oțeluri carbon și inoxidabile în apă de mare.

Partea experimentală

În determinările experimentale s-au urmărit mai multe aspecte ale coroziunii materialelor metalice studiate, și anume: viteza de coroziune în condiții statice și dinamice, prin metoda gravimetrică, comportarea electrochimică a oțelurilor în condiții de curgere a apei de mare, prin metoda potențiostatică, rezistența la coroziune fisurantă sub tensiune. Toate determinările s-au făcut în apă de mare naturală, la temperatura de 18—20°C, pe o gamă largă de oțeluri, a căror compoziție chimică este redată în tabelul 1. Determinările de rezistență la coroziune a oțelurilor în condiții de curgere a apei de mare (20°C și 1 m/s) s-au efectuat într-o instalație de laborator prezentată în figura 1. În această instalație s-a introdus o celulă de lucru, pentru determinări prin metoda potențiostatică, prezentată în figura 2. Toate valorile de potențial prezentate în lucrare sînt redate față de electrodul saturat de calomel (ESC).

Înaintea fiecărei determinări, probele au fost șlefuite mecanic, degresate în benzen, la fierbere, timp de 5 min., decapate chimic timp de 2 min, în soluția de 100 ml HNO_3 conc. + 30 ml HF + 870 ml apă la temperatura camerei, pentru oțel carbon, și la 60—80°C, pentru oțelurile inoxidabile. După decapare, probele au fost spălate cu apă și uscate cu acetonă.

Viteza de coroziune s-a evaluat pe baza indicelui gravimetric k_g^- ($g/m^2 \cdot h$) și a indicelui de penetrație p (mm/an).

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A OȚELURILOR TESTATE

Tip oțel	Compoziție chimică, %									
	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Si	Mn	S	P	Alte elemente
					Oțel carbon					
OL—37	0,25	—	—	—	—	0,07	0,26	0,055	0,065	—
					Oțel inoxidabil austentic					
W. 1.4301	0,04	17,38	9,69	—	—	0,74	1,06	0,007	0,025	—
W. 1.4401	0,04	17,29	11,62	—	—	0,26	1,75	0,010	0,028	2,27 Al
W. 1.4541	0,04	17,10	9,20	—	0,55	0,67	1,79	0,012	0,025	—
W. 1.4571	0,04	18,06	11,70	2,25	0,42	0,51	1,44	0,009	0,024	—
W. 1.4577	0,08	19,87	24,96	4,32	—	0,63	0,97	0,004	0,018	1,20 Cu
					Oțel inoxidabil feritic					
90010	0,05	17,26	0,42	0,35	—	0,56	0,65	0,020	0,030	0,38 Cu
90061	0,03	17,30	0,24	0—	0,33	0,30	0,71	0,014	0,030	—

În determinările potențiostatice, eșantioanele au avut dimensiunea de $10\times10\times2$ mm, măsurătorile efectuîndu-se după o durată de expunere a probelor de 7 zile în apă de mare, la temperatura de 20°C.

În determinările de susceptibilitate la coroziune fisurantă sub tensiune, s-au folosit probe îndoite în formă de U, observîndu-se, după o perioadă de expunere de aproximativ 2 luni, pierderea în greutate, deci viteza de coroziune în mediu static a oțelurilor studiate.

Rezultate experimentale

Apa de mare are o acțiune corosivă destul de puternică asupra oțelului carbon. După o perioadă de testare de 90 zile, se obține o viteză de coroziune de 0,21 mm/an în condiții de curgere a apei, în instalația de laborator, la temperatura de 20°C. Determinările de laborator, pe oțelurile inoxidabile, au scos în evidență o rezistență bună la coroziune în apă de mare la temperatura de 20°C. Pentru o perioadă de expunere de 90 de zile, viteza de coroziune este situată în domeniul de $3{,}0-6{,}0\cdot10^{-4}$ mm/an pentru aproape tot setul de oțeluri austenitice și feritice studiat, conform datelor din tabelul 2.

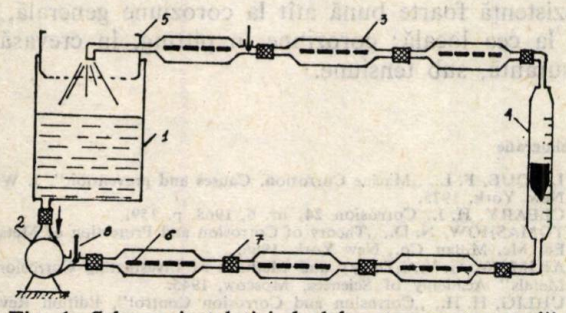


Fig. 1. Schema instalației de laborator pentru studii în regim dinamic, în apă de mare:
1 — rezervor de acumulare; *2* — pompă pentru recircularea apei; *3* — celulă de sticlă; *4* — debitmetru; *5* — vas pentru aerarea apei, *6* — eșantioane metalice; *7* — tub flexibil; *8* — termometru de control.

La nivelul acestor viteze de coroziune, se poate aprecia că nu există deosebiri concludente între oțelurile inoxidabile. Suprafața probelor rămîne curată, fără produși de coroziune vizibili și fără apariția coroziunii în pitting.

Tabelul 2

VITEZA DE COROZIUNE A OȚELURILOR INOXIDABILE STUDIATE, N APĂ DE MARE (REGIM DINAMIC, CONDIȚII DE LABORATOR)

Tip oțel	Viteza de coroziune, mm/an		
	timp de imersie		
	30 zile	60 zile	90 zile
W.1.4301	$6{,}88.10^{-4}$	$4{,}26.10^{-4}$	$3{,}44.10^{-4}$
W.1.4401	$1{,}14.10^{-3}$	$9{,}96.10^{-4}$	—
W.1.4541	$1{,}26.10^{-4}$	$5{,}94.10^{-4}$	$5{,}52.10^{-4}$
W.1.4571	$3{,}03.10^{-4}$	$3{,}60.10^{-4}$	$3{,}27.10^{-4}$
W.1.4577	$1{,}03.10^{-3}$	$9{,}36.10^{-4}$	$5{,}23.10^{-4}$
90010	$6{,}02.10^{-4}$	$5{,}08.10^{-4}$	$2{,}80.10^{-4}$
90061	$4{,}45.10^{-4}$	$5{,}30.10^{-4}$	$4{,}53.10^{-4}$

În tabelul 3 sînt date vitezele de coroziune pentru patru din oțelurile inoxidabile studiate în mediu static, pe probe în formă de U. Comparînd valorile obținute în mediul static cu cele în regim dinamic, se observă o creștere a vitezei de coroziune a oțelurilor datorită vitezei de curgere a apei de mare. Pe nici una din probe nu s-a observat apariția coroziunii în pitting sau a coroziunii fisurante sub tensiune.

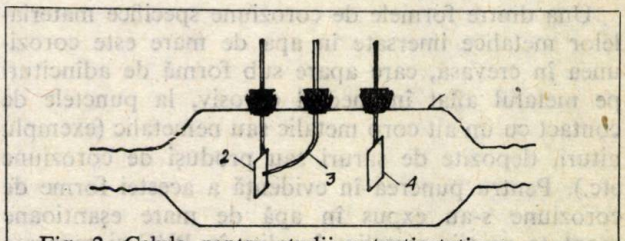


Fig. 2. Celula pentru studii potențiostatice:
1 — celula de sticlă; *2* — electrod de lucru; *3* — capilar Haber-Luggin; *4* — electrod auxiliar Pt.

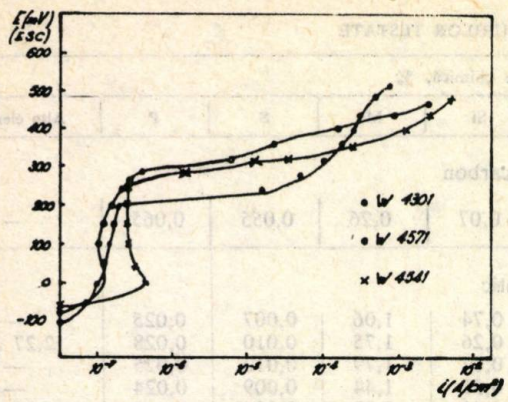


Fig. 3. Curbele anodice potenţiostatice obţinute pe oţelurile inoxidabile studiate la temperatura de 20°C, în regim de curgere a apei de mare.

Tabelul 3

COROZIUNEA OŢELURILOR INOXIDABILE STUDIATE, ÎN APĂ DE MARE (REGIM STATIC)

Tip oţel	k_g^-, g/m².h	p, mm/an
W.1.4301	$2{,}13.10^{-4}$	$2{,}37.10^{-4}$
W.1.4401	$0{,}96.10^{-4}$	$1{,}07.10^{-4}$
W.1.4541	$3{,}76.10^{-4}$	$4{,}18.10^{-4}$
W.1.4577	$1{,}08.10^{-4}$	$1{,}20.10^{-4}$

Pentru a observa, totuşi, tendinţa oţelurilor inoxidabile de a se ataca prin coroziune în pitting, s-au trasat curbele potenţiostatice anodice pentru diferite mărci de oţeluri, în instalaţia de laborator prezentată. Datele experimentale obţinute din curbele anodice prezentate în figura 3 sînt date în tabelul 4. Se poate apecia, dat fiind domeniul pasiv destul de larg, că oţelurile testate au o mică tendinţă la coroziunea în pitting, în sistemul studiat.

Tabelul 4

COMPORTAREA ANODICĂ A OŢELURILOR INOXIDABILE STUDIATE ÎN CONDIŢII DE LABORATOR (REGIM DINAMIC), ÎN APĂ DE MARE

Tip oţel	E_{cor}, mV	i_p, A/cm²	$E_{plt.}$, mV	E, mV
W.1.4301	−80	$1{,}19.10^{-7}$	+265	345
W.1.4541	−65	$2{,}71.10^{-7}$	+290	355
W.1.4571	−100	$1{,}30.10^{-7}$	+210	310

unde: E_{cor} este potenţialul de coroziune; i_p — curentul de pasivare, E_{plt} — potenţialul de pitting; E — domeniul de pasivare.

Una dintre formele de coroziune specifice materialelor metalice imersate în apa de mare este coroziunea în crevasă, care apare sub formă de adînciturі pe metalul aflat în mediul corosiv, la punctele de contact cu un alt corp metalic sau nemetalic (exemplu nituri, depozite de săruri sau produşi de coroziune etc.). Pentru punerea în evidenţă a acestei forme de coroziune s-au expus în apă de mare eşantioane montate pe tije metalice învelite în PVC şi separate între ele prin rondele de teflon, după cum este prezentat în figura 4.

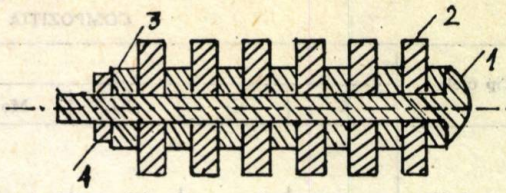


Fig. 4. Dispozitiv cu eşantioane pentru studiul coroziunii în crevasă, în apă de mare (condiţii naturale): *1* — tija metalică, *2* — proba metalică, *3* — şaibă de teflon, *4* — piuliţă de strîngere

Rezultatele experimentale obţinute în astfel de încercări, pe probe expuse în condiţii naturale (apă de mare la adincimea de 1 m), sînt prezentate în tabelul 5. Se observă, din datele tabelului 5 că, după o expunere a probelor în apă de mare în condiţii naturale timp de 90 de zile, viteza de coroziune a oţelurilor inoxidabile este foarte mică şi asemănătoare ca valoare cu cea obţinută în laborator. Este de remarcat rezistenţa bună la coroziune a oţelurilor feritice. Toate oţelurile expuse în condiţii naturale nu au prezentat forme de coroziune în pitting sau de coroziune în crevasă.

Tabelul 5

COROZIUNEA OŢELURILOR INOXIDABILE STUDIATE ÎN APĂ DE MARE (CONDIŢII NATURALE)

Tip oţel	k_g^- g/m².h	p, mm/an
W.1.4301	$2{,}00.10^{-4}$	$2{,}22.10^{-4}$
W.1.4541	$6{,}71.10^{-5}$	$7{,}46.10^{-5}$
W.1.4571	$5{,}46.10^{-4}$	$6{,}07.10^{-4}$
W.1.4577	$1{,}55.10^{-4}$	$1{,}72.10^{-4}$
90010	$4{,}05.10^{-5}$	$4{,}50.10^{-5}$
90061	$4{,}13.10^{-5}$	$4{,}59.10^{-5}$

Concluzii

Pe baza încercărilor efectuate atît în condiţii de laborator, cît şi în condiţii naturale în apă de mare, la temperatura de 18—20°C, se pot trage următoarele concluzii:

— oţelul carbon suferă cea mai apreciabilă coroziune generală, în comparaţie cu oţelurile inoxidabile studiate;

— toate oţelurile inoxidabile studiate prezintă o rezistenţă foarte bună atît la coroziune generală, cît şi la cea locală: coroziune în pitting, în crevasă şi fisurantă, sub tensiune.

Bibliografie

1. LA QUE, F. L., ,,Marine Corrosion. Causes and prevention'', J. Willey New York, 1975.
2. CLEARY, H. J., Corrosion **24**, nr. 6, 1968, p. 159.
3. TOMASHOW, N. D., ,,Theory of Corrosion and Protection of Metals'', Ed. Mc. Millan Co., New York, 1966.
4. AKIMOW, G. V., ,,Theory and Methods of Investgating Corrosion of Metals'' Academy of Sciences, Moscow, 1945.
5. UHLIG, H. H., ,,Corrosion and Corrosion Control'', Edition Revolutionaria Habana, 1966.
6. CASTELIO C., Corrosion et Anticorrosion **11**, nr. 7, 1963, p. 257.
7. SHREIR, L. L., Corrosion, Newnes Butterworths, London, 1963.
8. ULEANOVSKII B., J. Prikl. Himii **35**, 1963, p. 2674.
9. SCHMITT R. J., J. Inst. Metals, **99**, nr. 3, 1970, p. 3, 47.

Intrat în redacţie: 10.II.1984

VIRGINIA DANCIU
IOAN A. SILBERG
LIVIU ONICIU

Metodă spectrofotometrică de determinare a gradului de reducere electrochimică a acidului *p*-nitrobenzoic la acid *p*-aminobenzoic

C.Z.: 543,42.062:547.546

Se prezintă o metodă spectrofotometrică în UV de determinare cantitativă a acidului p*-nitrobenzoic (APNB), în prezența acidului* p*-aminobenzoic (APAB), prin măsurarea extincției la 267 nm.*

A quantitative spectrophotometric method for the determination of p*-nitrobenzoic acid, in the presence of* p*-aminobenzoic acid by measuring the absorbance in UV 267 nm is described.*

Описывается спектрофотометрический метод в УФ области количественного определения п-нитробензоиной кислоты в присутствии п-аминобензоиной кислоты, измеряя экстинкцию при 267нм.

La reducerea electrochimică a acidului *p*-nitrobenzoic, în soluție puternic acidă ($pH = 1-2$), se formează cantitativ acidul *p*-aminobenzoic.

Nu există, pînă în prezent, o metodă expeditivă și precisă pentru urmărirea în timp a reducerii APNB. Metodele cunoscute se bazează mai ales pe dozarea aminei [1—10], ceea ce prezintă o serie de inconveniente, cum ar fi: necesitatea modificării *p*H-ului spre valori mai ridicate, pentru a aduce deplasarea absorbanței maxime în domenii analitic convenabile, instabilitatea aminei în medii neutre și alcaline și interferențele cu ionii metalici ce se găsesc în soluție.

Se cunosc însă și metode de dozare a amestecurilor de APAB și APNB, cum sînt: cromatografia pe strat subțire [11—13], polarografia [14], potențiometria [15] și spectrofotometria indirectă [4], metode greu adaptabile cerințelor din practica industrială.

Scopul lucrării este de a elabora o metodă precisă și rapidă pentru determinarea cantitativă a APNB prin spectrofotometrie directă în UV, pentru a oferi o cale de control operativ și de studiu cinetic al procesului. De asemenea, s-a urmărit extinderea metodei la determinarea cantitativă a APNB în prezența unor cantități oarecare de APAB, (altele decît cele din amestecurile continue).

Reactivi și aparatură

— acid *p*-nitrobenzoic p.a.;
— acid *p*-aminobenzoic p.a.;
— acid clorhidric concentrat ($d = 1{,}19$);
— alcool etilic absolut;
— spectrofotometru SPECORD.

Chim. VIRGINIA DANCIU și dr. chim. IOAN A. SILBERG, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică — București, Colectiv Cluj-Napoca.
Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Prepararea soluțiilor etalon și de referință

— Soluția etalon 10^{-3}M de APNB s-a obținut prin dizolvarea a 0,1668 g de substanță în 200 ml alcool etilic absolut, adăugarea a 240 ml HCl concentrat și diluarea la 1 000 ml, cu apă bidistilată.

— Soluția etalon 10^{-3}M de APAB s-a obținut prin dizolvarea a 0,1368 g APAB în 200 ml alcool etilic absolut, adăugarea a 240 ml HCl concentrat și diluarea la 1000 ml cu apă bidistilată.

— Soluția de referință s-a preparat prin amestecarea a 200 ml alcool etilic absolut cu 240 ml HCl concentrat și diluarea la 1000 ml cu apă bidistilată.

Modul de lucru

S-au luat volume crescînde de soluție etalon de APNB, de la 0,25 pînă la 2,5 ml (cu rația de 0,25), care s-au diluat cu soluție de referință în balon cotat de 25 ml. Cele zece soluții astfel preparate s-au analizat spectrofotometric. Pentru a simula condițiile electrosintezei, din soluțiile etalon de APNB și APAB, s-au preparat șase serii de amestecuri continue de soluții, folosind pentru diluare soluția de referință. Fiecare set de amestecuri este alcătuit din 10 soluții în care raportul de concentrații APNB: APAB crește de la 0,135 la 4,17 (tabelul 1). Fiecare amestec s-a analizat spectrofotometric.

Pentru extinderea metodei la dozarea APNB în prezența unei concentrații oarecare de APAB, s-au preparat trei serii de amestecuri APAB : APNB, folosind concentrații crescînde de APNB, de la $0{,}417 \cdot 10^{-4}$g/l la $2{,}085 \cdot 10^{-4}$g/l (tabelul 2). Fiecare serie de amestecuri este alcătuită din șase soluții, în care concentrația de APAB este de 0 g/l, $1{,}71 \cdot 10^{-4}$ g/l și, respectiv, de $2{,}736 \cdot 10^{-4}$ g/l.

Soluția etalon de acid *p*-nitrobenzoic s-a redus electrochimic, la diverse valori ale supratensiunii, folosind o celulă cu diafragmă. Timp de 1 h 30 min.,

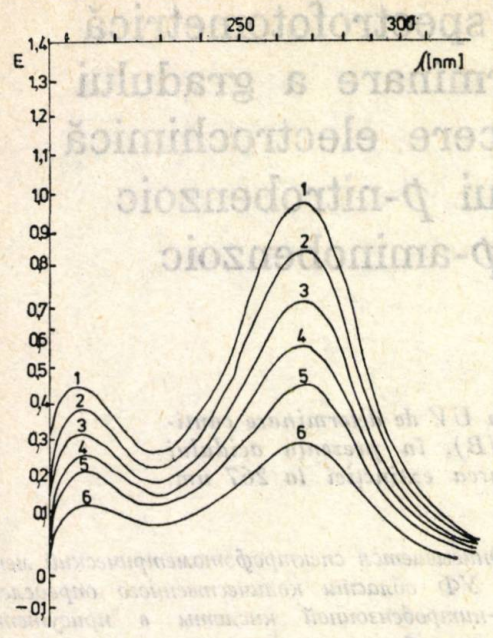


Fig. 1. Spectrele de absorbție în UV a APNB, la diverse concentrații: *1*—3,336·10⁻⁴g/l; *2*—2,919·10⁻⁴ g/l; *3*—2,502·10⁻⁴g/l; *4*—2,085·10⁻⁴g/l; *5*—1,668·10⁻⁴ g/l; *6*—1,251·10⁻⁴g/l.

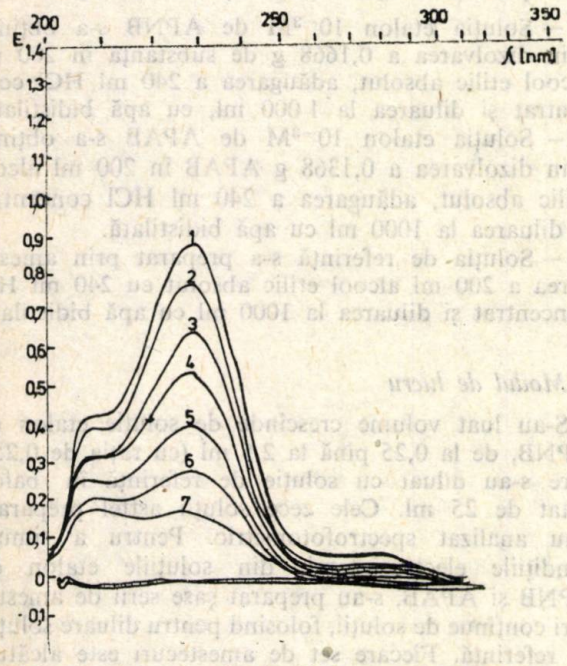


Fig. 2. Spectrele de absorbție în UV a APAB, la diverse concentrații: *1*—2,394·10⁻⁴g/l; *2*—2,052·10⁻⁴ g/l; *3*—1,710·10⁻⁴g/l; *4*—1,368·10⁻⁴g/l; *5*—1,026·10⁻⁴ g/l; *6*—0,684·10⁻⁴g/l; *7*—0,342·10⁻⁴g/l.

din sfert în sfert de oră, s-au luat probe de cîte 0,5 ml, completîndu-se soluția de electroliză cu soluție de referință.

De asemenea, s-a preparat o serie de 5 soluții, în care s-a menținut constantă concentrația de APNB ($4{,}17 \cdot 10^{-3}$ g/l) și s-a variat concentrația de $SnCl_2$, de la 0,002 g/l, la 0,025 g/l.

Soluțiile astfel preparate s-au analizat spectrofotometric. Toate spectrele UV s-au înregistrat la temperatura camerei, folosindu-se cuve de cuarț de 1 cm.

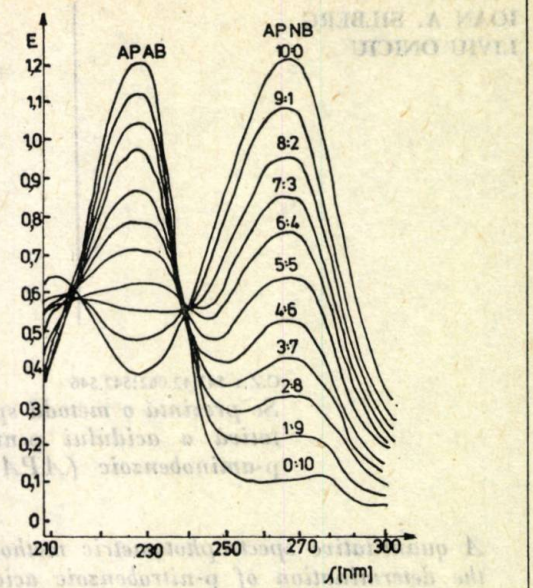


Fig. 3. Spectrele de absorbție a amestecurilor continue de APNB—APAB, în care raportul de concentrații este indicat în figură.

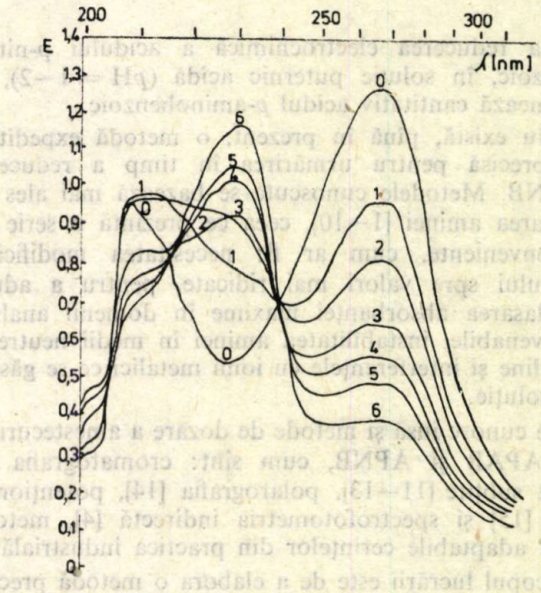


Fig. 4. Spectrele de absorbție a amestecurilor, rezultate prin electroreducerea APNB la APAB.

Rezultate și discuții

Din figura 1, rezultă că acidul *p*-nitrobenzoic prezintă în mediul acid utilizat, o absorbție puternică la 267 nm. La această lungime de undă, soluția acidă de APAB absoarbe foarte puțin (fig. 2), spre deosebire de cazul soluțiilor neutre și alcaline. Din figura 3, se constată că amestecurile de APNB și APAB prezintă în domeniul UV un punct izosbestic la 240 nm, ceea ce atestă că maximul de absorbție a APNB nu este deranjat de prezența APAB. Punctul izosbestic se menține și în cazul soluțiilor de APNB supuse electrolizei (fig. 4), dovadă a transformării APNB în APAB, fără produși secundari.

Legea Lambert-Beer se respectă atît pentru soluția de APNB pur cît și pentru amestecurile continue de

Tabelul 1

CORELAREA EXTINCȚIEI LA 267 nm, CU CONCENTRAȚIA APNB ÎN CAZUL UNOR AMESTECURI CONTINUE APNB: APAB

C_{APAB} 10^{-4} g/l	0	0,342	0,684	1,026	1,368	1,710	2,052	2,394	2,739	3,078
C_{APNB} 10^{-4} g/l	4,170	3,753	3,336	2,919	2,502	2,085	1,668	1,251	0,834	0,417
E_{APNB}	1,247	1,160	1,045	0,920	0,790	0,680	0,540	0,440	0,340	0,215
	1,265	1,140	1,030	0,915	0,795	0,685	0,560	0,455	0,340	0,227
	1,267	1,155	1,027	0,917	0,793	0,675	0,548	0,438	0,328	0,221
	1,265	1,147	1,027	0,920	0,793	0,680	0,555	0,440	0,332	0,221
	1,260	1,145	1,030	0,908	0,790	0,680	0,557	0,442	0,330	0,220
	1,260	1,150	1,030	0,910	0,790	0,680	0,557	0,443	0,330	0,220
C_{APNB}, 10^{-4} g/l	4,170	3,807	3,394	2,946	2,480	2,086	1,584	1,225	0,867	0,419
	4,183	3,735	3,341	2,928	2,498	2,104	1,656	1,207	0,867	0,462
	4,190	3,789	3,300	2,935	2,491	2,086	1,613	1,218	0,824	0,437
	4,183	3,760	3,300	2,946	2,491	2,068	1,638	1,225	0,838	0,437
	4,165	3,753	3,341	2,903	2,480	2,086	1,645	1,232	0,831	0,436
	4,165	3,770	3,341	2,910	2,480	2,086	1,645	1,236	0,831	0,436
Factor de corelare	0,9997									

C'_{APAB} — concentrația APAB; E_{APNB} — extincția APNB la 267 nm; C'_{APNB} — concentrația APNB; C'_{APNB} — concentrația APNB corespunzătoare E_{APNB} de pe dreapta cea mai probabilă.

Tabelul 2

CORELAREA EXTINCȚIEI LA 267 nm CU CONCENTRAȚIA APNB ÎN CAZUL UNOR AMESTECURI OARECARE APNB:APAB

C'_{APAB}, 10^{-}g/l	0					1,710					2,736				
C_{APNB} 10^{-4}g/l	0,417	0,834	1,251	1,668	2,085	0,417	0,834	1,251	1,668	2,085	0,417	0,834	1,251	1,668	2,085
E	0,120	0,232	0,360	0,472	0,600	0,160	0,265	0,380	0,493	0,640	0,190	0,308	0,397	0,542	0,680
	0,125	0,240	0,360	0,470	0,565	0,162	0,280	0,380	0,500	0,600	0,200	0,320	0,420	0,522	0,658
C'_{APNB}, 10^{-4}g/l	0,4047	0,809	1,2712	1,6756	2,1377	0,4258	0,8092	1,2291	1,6417	2,1785	0,4116	0,8372	1,1583	1,6813	2,1435
	0,4228	0,838	1,2712	1,6684	2,0113	0,4335	0,8639	1,2291	1,6673	2,034	0,4477	0,8805	1,2413	1,6092	2,0998
Factor de corelare	0,9986					0,9978					0,9973				

C'_{APAB} — concentrația APAB; C'_{APNB} — concentrația APNB; E_{APNB} — extincția APNB la 267 nm; C'_{APNB} — concentrația APNB corespunzătoare E_{APNB} de pe dreapta cea mai probabilă.

APNB : APAB (fig. 5). Se constată o deplasare, practic constantă, a absorbanței în cazul amestecurilor continue de APNB și APAB, față de valorile absorbanței soluțiilor de APNB pur. Acest fapt se explică prin ușoara absorbție ce o prezintă APAB la 267 nm. Legea Lambert-Beer se respectă și în cazul celor trei serii de amestecuri, în care suma concentrațiilor de APNB și APAB este variabilă (fig. 6).

Pentru fiecare concentrație de APAB, ordonata dreptei $E = f(c_{APNB})$ variază în funcție de concentrația APAB (fig. 6).

Prin regresie liniară s-a stabilit că abaterea extincției ΔE față de valoarea etalon (în absența APAB) este exprimată de relația:

$$\Delta E = 2{,}8643 \cdot 10^{2} \cdot c_{APAB} - 2{,}4489 \cdot 10^{-3}.$$

Din figura 7, se observă că prezența ionului de Sn^{2+} nu are influență asupra maximului de absorbție a APNB, evidențiindu-se numai contribuția absorbției proprii a Sn^{2+}, în zona 210—215 nm. Valorile din tabelele 1 și 2 (unde c este concentrația reală a APNB și C' — concentrația corespunzătoare dreptei $E = f(c)$ confirmă valabilitatea legii Lambert-Beer. Prin testul Student, s-a calculat intervalul de încredere al metodei spectrofotometrice de determinare a concentrației de APNB în prezența APAB. În cazul amestecurilor continue de APAB : APNB (cazul electroreducerii APNB) pentru o probabilitate de $P = 95\%$, $\varepsilon = \pm 0{,}4644 \cdot 10^{-6}$ ($\pm 0{,}11\%$), iar în cazul unui amestec oarecare de APNB și APAB, s-a obținut $\varepsilon = \pm 4{,}5141 \cdot 10^{-6}$ ($\pm 1{,}08\%$). Durata unei analize este de circa 10 minute.

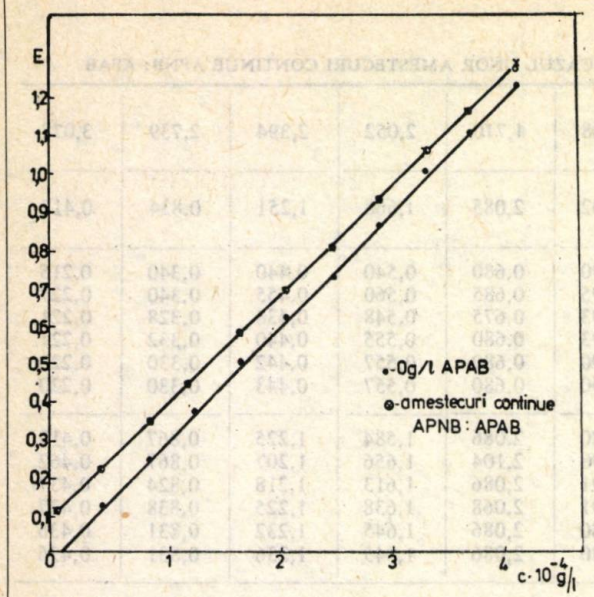


Fig. 5. Dependenţa de concentraţie de APNB a extincţiei, la 267 nm.

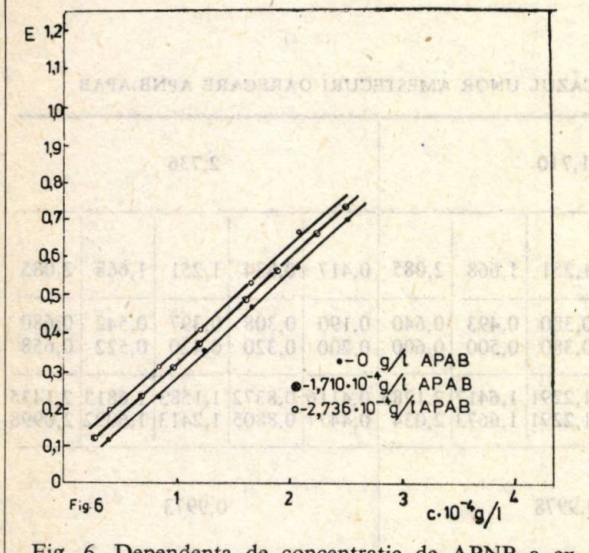


Fig. 6. Dependenţa de concentraţie de APNB a extincţiei, la 267 nm, la diverse concentraţii de APAB.

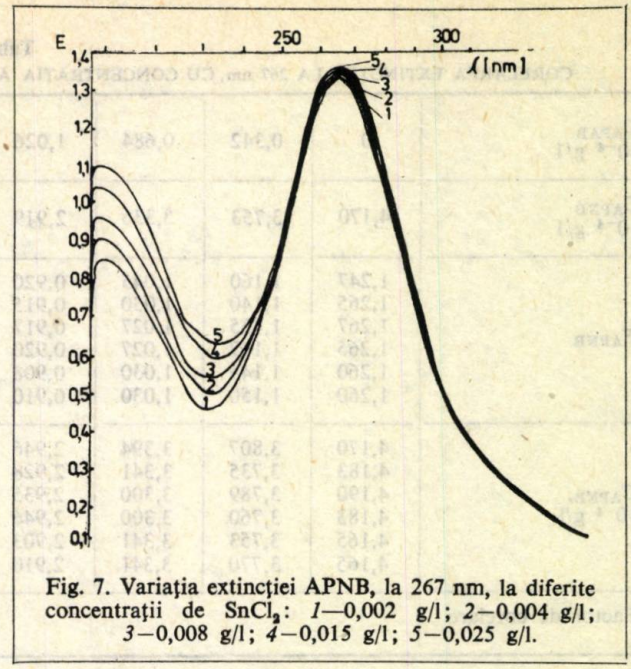


Fig. 7. Variaţia extincţiei APNB, la 267 nm, la diferite concentraţii de $SnCl_2$: *1*—0,002 g/l; *2*—0,004 g/l; *3*—0,008 g/l; *4*—0,015 g/l; *5*—0,025 g/l.

Bibliografie

1. SAWICKI, E., Chemist Analyst, **48**, 1959, p. 30.
2. KRESHKOV, A. P., MIKHAILENKO, YU. YA şi TUMOVSKII, L. A., Zh. Anal. Khim., **19**, 1964, p. 1 293.
3. DENISOV, M. D., Farmatservt. Zh. (Kiev), **19**, 1964, p. 60; C.A., 64, 1966, 3286b.
4. VEINBERGA, E. şi colab., Akad. Latv. P.S.R. Zinat. Vestis Kim. Ser., 4, 1973, p. 476; C.A., **80**, 1974, 19638n.
5. MARTIUS, J. L., Rev. Farm. Bioquim. Univ. Sao Paulo, **12**, 1974, p. 53; C.A., **83**, 1975, 103338j.
6. BALICA, G. şi PÂRVĂNESCU, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **25**, nr. 11, 1974, p. 1013.
7. BALICA, G. şi PÂRVĂNESCU, H., Rev. Chim., (Bucureşti), **29**, nr. 10, 1978, p. 996.
8. DAM, T. B. şi ILIEV, L., Farmatsiya, **28**, 1978, p. 1; C.A., **90**, 1979, 192640 m.
9. DU BURS, G. şi colab., Otkrytiya, Izobret. Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki, **44**, 1979, p. 168; C.A., **93**, 1980, 18648x
10. KOTSKA K. şi ZYNER, E., Chem. Anal. (Warsaw), **25**, 1980, p. 61.
11. PRAT, Y., Mem. Poudres, **45**, 1963, p. 215; C.A., **64**, 1966, 1329c.
12. SHIZUNOBU, H., JUNZO, S. şi ICHIRO, S., Kogyo Kagaku Zasshi, **68**, 1965, p. 2510, C.A., **65**, 1966, 6278h.
13. NIU'O, N., Farmatsiya, **23**, 1973, p. 17; C.A., 79, 1973, 97037j.
14. KOVSMAN, E. P. şi colab., Zh. Anal. Khim., **28**, 1973, p. 2450.
15. BOLWANT, S. şi MOHAN, S., Research Bull. Punjab Univ., **73**, 1955, p. 73; C.A., **50**, 1956, 7667g.

Intrat în redacţie: 25.XI.1983

PROCEDEU PENTRU TRATAREA SILICEI DE ARDERE

Brevet R.S.R. Nr. 83113

Invenţia se referă la un procedeu pentru tratarea silicei de ardere, utilizabile la prepararea compoundului de cauciuc siliconic cu vulcanizare la cald (cu peroxizi) şi cu vulcanizare la temperatura camerei.

Prin procedeul conform invenţiei silicea de ardere este uscată timp de 1 h la 100—110°C şi 20 mm Hg, apoi este încălzită, la presiune normală şi sub agitare, cu un amestec de compuşi ciclici silixonici inferiori, în raport silice/compuşi ciclici siloxanici de 100/15—25 părţi în greutate, timp de 3—8 h.

Invenţia prezintă avantajul că se poate folosi ca material de acoperire, un amestec de compuşi cu cicluri siloxanice inferioare, aşa cum rezultă din hidroliză evitîndu-se produsele de separare, pentru obţinerea compuşilor puri.

Dosar nr. 105631
Data înregistrării: 26.10.1981
Data publicării: 28.02.1984
Int. Cl³.: C08 L83/04

Titular: Combinatul Petrochimic Borzeşti, judeţul Bacău

PROCEDEU DE OBŢINERE A XANTHIDROLULUI

Brevet R.S.R. Nr. 82923

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a xanthidrolului din xantonă, xanthidrolul fiind folosit ca reactiv în chimie analitică şi ca intermediar în sinteza organică şi farmaceutică.

Prin procedeul conform invenţiei, la o suspensie de xantonă şi pulbere de zinc în alcool se adaugă pelate de hidroxid de sodiu într-un interval de timp de 2—3 min. Printr-o reacţie exotermă se termină reducerea în timp de 10—30 min.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— foloseşte cantităţi reduse de alcool;

— se obţine într-un timp de reacţie foarte scurt, xanthidrolul de puritate avansată, cu un randament în jur de 90%;

— se evită purificarea produsului.

Dosar nr. 105101
Data înregistrării: 14.08.1981
Data publicării: 28.02.1984
Int. Cl³.: C07 D311/84.

Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca

IOAN SÂRGHIE
ELENA SÎRGHIE

Determinarea spectrofotometrică a elementelor din grupa a III-a.

II. Determinarea galiului cu hematoxilină

C.Z.: 543.42.062:546.681

Se prezintă o metodă simplă pentru determinarea spectrofotometrică a galiului cu hematoxilină. Reactivul propus permite determinarea galiului, respectînd legea Lambert-Beer între limitele 0,1—1,2 μg / ml. Se prezintă condițiile optime de lucru și se tratează despre raportul stoichiometric, care este Ga: hematoxilină = 1:3.

A simplified method for spectrophotometric determination of gallium with hematoxylin is presented. The proposed reagent allows the spectrophotometric determination of gallium, observing the Lambert-Beer law within 0,1—1,2 μg / ml limits. The paper reveals optimum working conditions and deals with the stoichiometric ratio which is gallium: hematoxylin = 1:3.

Представлен простой метод спектрофотометрического определения галия гематоксилином. Предлагаемый реактив позволяет определение галия с соблюдением закона Ламберта-Бира-. в интервале 0,1—1,2 мг/мл. Приводятся оптимальные условия работы и обсуждается стехиометрическое соотношение Ga: гематоксилин, которое равняется 1:3.

Metodele utilizate pentru determinarea colorimetrică a galiului pot fi clasificate în două mari grupe: — metode bazate pe formarea de complecși interni coloraţi cu reactivi organici, cu funcţii analitice [1—6], care permit formarea de legături covalente, sau covalent coordinative; și — metode bazate pe formarea unor complecși anionici [7—10], cu diferite baze organice, cu funcţie de cationi.

Hematoxilina formează cu aluminiu, la *p*H-uri bazice, un complex avînd raportul de combinare între aluminiu și hematoxilină egal cu 1:3 [11], de culoare albastră, ce are maximul de absorbţie, la 620 nm. Aceste date au dus la extinderea studiului și asupra ionului de galiu.

Partea experimentală

Soluţia de clorură de galiu s-a obţinut din galiu metalic, de puritate cunoscută, prin tratare la cald cu acid clorhidric. Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la spectrofotometrul Speckol, spectrele de absorbţie s-au trasat la aparatul Specord UV—VIS Carl Zeiss-Jena, spectrele de vibraţie în infraroșu au fost înregistrate pe un aparat Zeiss UR-20, în pastilă de bromură de potasiu, termogramele s-au înregistrat la derivatograful MOM-Budapesta, cu înregistrarea concomitentă a curbelor TG, DTG și DTA, iar *p*H-ul soluţiilor s-a măsurat cu un *p*H-metru Radelkis.

Dr. chim. IOAN SÂRGHIE, Institutul Politehnic Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. ELENA SÎRGHIE, Institutul de Medicină și Farmacie—Iași. Facultatea de Farmacie.

Rezultate și discuţii

În condiţiile de determinare a aluminiului [11], ionul de galiu formează cu hematoxilina un complex colorat, ce prezintă un maxim de absorbţie, în domeniul 610—620 nm, fapt ce indică interferenţa acestor doi ioni. Pentru a elimina această interferenţă, s-a studiat comportarea hematoxilinei și a complexului Ga-hematoxilină, în funcţie de *p*H (fig. 1). Se constată că, în domeniul de *p*H = 1—6, hematoxilina nu prezintă absorbţie optică, în timp ce, la *p*H-uri bazice, absorbţia optică este foarte intensă. Studiind spectrele de absorbţie ale complecșilor metalelor din grupa a III-a cu hematoxilină, la diverse *p*H-uri, se constată (tabelul 1) posibilitatea determi-

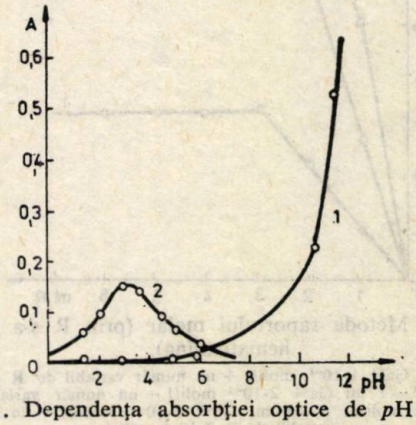


Fig. 1. Dependenţa absorbţiei optice de *p*H:
1 — Hematoxilină; *2* — Ga-hematoxilină

Tabelul 1

DEPENDENȚA DE *p*H A ABSORBANȚEI OPTICE A COMPLECȘILOR

*p*H	Al^{3+}, 620 nm	Ga^{3+}, 520 nm	In^{3+} 520 nm	Tl^{3+}, 440 nm
1,45	0,00	0,069	0,00	0,00
2,10	0,00	0,105	0,00	0,00
3,00	0,00	0,160	0,00	0,00
3,50	0,025	0,145	0,04	0,038
4,00	0,021	0,122	0,067	0,040
4,47	0,036	0,101	0,110	0,120
5,03	0,045	0,097	0,150	0,320
5,70	0,049	0,080	0,112	0,265
6,00	0,062	0,079	0,074	0,024

nării acestor elemente, înlăturîndu-se interferențele. Rezultatele obținute dovedesc că toți ionii studiați formează, cu hematoxilina, complecși colorați, prezentînd maxime de absorbție, la diferite lungimi de undă și la anumite valori de *p*H. În domeniul de *p*H = 1—6, aluminiul nu prezintă o absorbție optică maximă, întrucît nu s-a ajuns la *p*H-ul optim de formare a complexului (*p*H = 7,5—8,5), galiul complexează la *p*H = 3,00 și are maximul de absorbție la 520 nm, indiul formează un complex, la *p*H-ul optim egal cu 5,00 și are maximul de absorbție, la 520 nm, și taliul complexează la *p*H = 5,00, prezentînd un maxim de absorbție, la 440 nm. Se observă posibilitatea determinării spectrofotometrice, cu hematoxilină, a galiului, la *p*H = 3,00, în prezența aluminiului, a indiului și a taliului, la λ = 520 nm, cînd complecșii hematoxilinei cu aluminiu, indiu și taliu nu absorb, cît și determinarea la *p*H = 7,5—8,5 a aluminiului, în prezența taliului [11], la lungimea de undă λ = 620 nm, cînd interferă galiu și indiu.

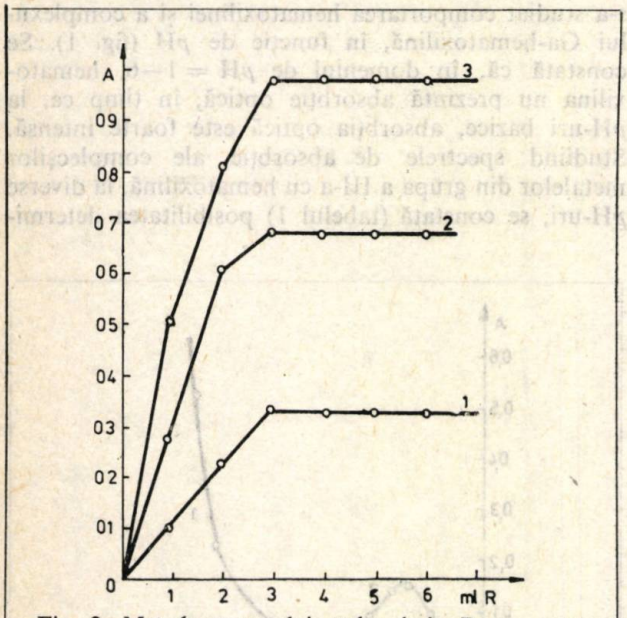


Fig. 2. Metoda raportului molar (prin R s-a notat hematoxilina).

1 — 1 ml Ga^{3+} $1 \cdot 10^{-4}$ moli/l + un număr variabil de R $1 \cdot 10^{-4}$ moli/l; *2* — 1 ml Ga^{3+} $2 \cdot 10^{-4}$ moli/l + un număr variabil de R $2 \cdot 10^{-4}$ moli/l; *3* — 1 ml Ga^{3+} $3 \cdot 10^{-4}$ moli/l + un număr variabil de R $3 \cdot 10^{-4}$ moli/l.

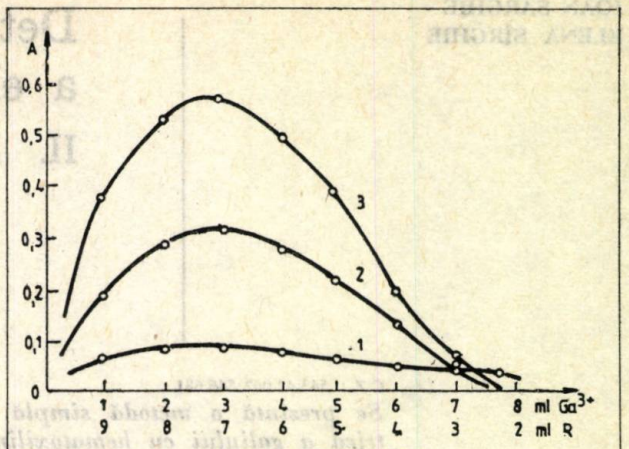


Fig. 3. Metoda Job:

1 — $[Ga^{3+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ moli/l; [R] = $1 \cdot 10^{-4}$ moli/l; *2* — $[Ga^{+3}] = 2 \cdot 10^{-4}$ moli/l; [R] = $2 \cdot 10^{-4}$ moli/l; *3* — $[Ga^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ moli/l; [R] = 5.10^{-4} moli/l.

a. *Studiul formării complexului galiu—hematoxilină*

Complexul galiu—hematoxilină s-a preparat în stare solidă, urmînd același procedeu, ca în cazul complexului aluminiu—hematoxilină [11]. Soluția de galiu, ce conține 20 mg Ga^{3+}, se amestecă cu 10 ml glicerină (1: 1 cu apă), cu rolul de suport de fixare a chelatului, se adaugă 10 ml soluție apoasă de hematoxilină 2% și, apoi, 5 ml soluție carbonat de amoniu 10%. Se obține un precipitat albastru intens. Complexul galiu—hematoxilină a mai fost preparat și astfel: soluției, ce conține 20 mg Ga^{3+}, i se adaugă 10 ml soluție de citrat de sodiu 5% și 4 ml soluție amoniac 20%, cînd se formează un complex labil, între galiu și citrat, care este descompus la adăugarea soluției de hematoxilină, 10 ml 2%, formîndu-se complexul mai stabil între galiu și hematoxilină. Complexul galiu-hematoxilină, colorat în albastru intens are punctul de topire mai mare de 350°C, comparativ cu al hematoxilinei care este 245°C.

Analiza chimică elementară (tabelul 2) arată formarea unui compus, în care raportul de combinare este: 1 Ga: 48 C: 45 H.

Tabelul 2

ANALIZA ELEMENTARĂ A COMPLEXULUI GALIU—HEMATOXILINĂ

Date experimentale	Date calculate
C = 57,26%	C = 57,65%
H = 4,00%	H = 4,00%
Ga = 6,96%	Ga = 6,97%
Reziduu (700°C) = 9,55%	Reziduu = 9,35%

Surplusul de 4 atomi de hidrogen și 2 atomi de oxigen se găsesc sub formă de apă, astfel încît formula brută a complexului este următoarea:

$$Ga\ (Hematoxilină)_3 \cdot 2H_2O.$$

Raportul de combinare dintre galiu și hematoxilină a fost determinat prin metoda raportului molar (fig. 2) și prin metoda seriilor izomolare a lui Job (fig. 3). Și aceste metode de studiu al complexului conduc la aceeași concluzie, că raportul de combinare între galiu și hematoxilină este de 1: 3.

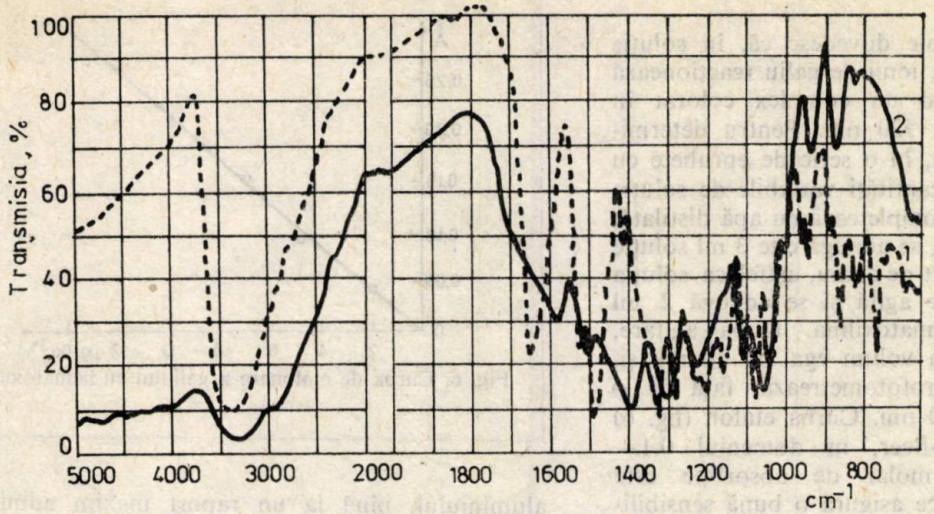


Fig. 4. Spectrul în IR al hematoxilinei și al complexului Ga-hematoxilină:
1 — hematoxilină;
2 — Ga-hematoxilină.

Pentru a calcula constanta de instabilitate a complexului, ce are raportul de combinare egal cu 1:3, s-a utilizat relația lui Job pentru soluții neizomolare:

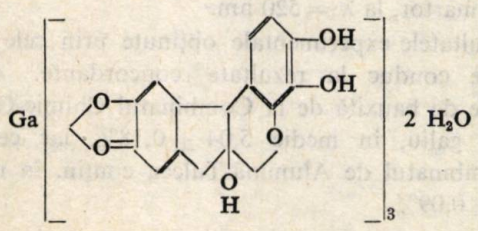
$$K = \frac{C^3 \cdot p^2 \, [(p+3)x - 3]^4}{(p-1)^3 \cdot (3-4x)}$$

în care, C reprezintă concentrația molară a ionului metalic, p — raportul dintre concentrația molară a ligandului și concentrația molară a ionului metalic și x este fracția molară a ligandului, corespunzătoare absorbției maxime. Valoarea medie a constantei de instabilitate (tabelul 3), obținută pe baza celor trei determinări, este $1{,}67 \cdot 10^{-12}$.

Spectrul în IR al complexului Ga—hematoxilină (fig. 4), efectuat în pastilă de bromură de potasiu, pune în evidență frecvențele de vibrație caracteristice diferitelor grupări structurale, indică prezența grupei carbonil (C = O), cu un maxim la 1670 nm, maxim ce lipsește în spectrul hematoxilinei pure.

Analiza termogravimetrică diferențială efectuată asupra complexului Ga—hematoxilină (fig. 5) dovedește că, în intervalul de temperatură 80—120°C, compusul pierde 13% din greutate, procent ce reprezintă apa de cristalizare. Procesul de pierdere a apei este un proces endoterm. În intervalul 120—420°C, are loc un slab proces exoterm, de descompunere a complexului, cu pierdere în greutate, de aproximativ 29%. La temperatura de 420—680°C, are loc un proces puternic exoterm, cu pierdere în greutate de 50%, proces atribuit arderii compusului, rezultînd oxid de galiu, în greutate de 8%.

Pe baza analizei chimice și fizico-chimice, se propune, pentru complexul galiului cu hematoxilina, structura:



Tabelul 3

CONSTANTA DE INSTABILITATE A COMPLEXULUI GA—HEMATOXILINĂ

Nr.	C, moli/l	p	x	K
1	1.10^{-4}	2	0,70	$1{,}25.10^{-12}$
2	2.10^{-4}	3	0,60	$1{,}94.10^{-12}$
3	5.10^{-4}	2	0,64	$1{,}81.10^{-12}$

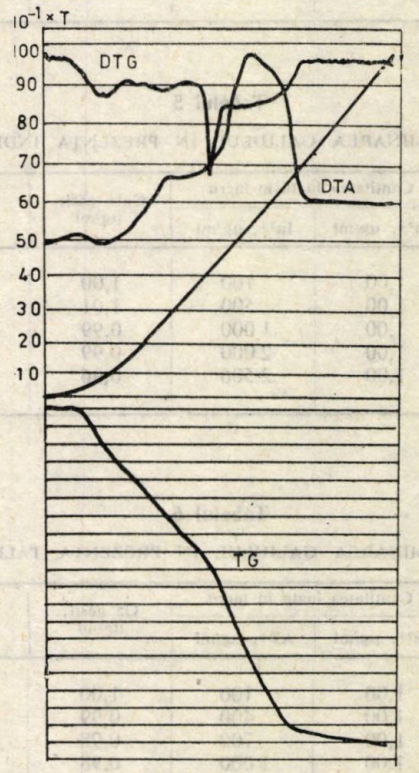


Fig. 5. Termogramele complexului Ga-hematoxilină.

b. *Determinarea spectrofotometrică a galiului cu hematoxilină*

Rezultatele experimentale dovedesc că, în soluție apoasă, la $pH = 3,0-3,5$, ionii de galiu reacționează cu hematoxilina, formînd un complex colorat în albastru, ce absoarbe, la 520 nm. Pentru determinarea curbei de etalonare, în o serie de eprubete cu dop rodat, se pipetează cantități variabile de soluție de galiu (1—12 μ g), se completează cu apă distilată, pînă la un volum de 2 ml, se adaugă cîte 3 ml soluție tampon acid acetic—acetat de sodiu, astfel ca soluția să aibă $pH = 3,0-3,5$ se agită și se adaugă 2 ml soluție apoasă 0,1% hematoxilină. După agitare, soluția se diluează, la un volum egal cu 10 ml, și, după 10 min, se spectrofotometrează, față de o probă martor, la $\lambda = 520$ nm. Curba etalon (fig. 6) respectă legea Lambert-Beer, în domeniul 0,1—1,2 μg/ml, coeficientul molar de absorbție este 6,300 $1.cm^2.mol^{-1}$, ceea ce asigură o bună sensibilitate. Densitatea optică se menține constantă, timp de o oră, timp suficient pentru citirea probelor. Metoda de determinare spectrofotometrică cu hematoxilină permite determinarea galiului, în prezența aluminiului, pînă la un raport maxim admis, Al/Ga = 50, cu o eroare relativă de ± 2%, (tabelul 4); în prezența indiului (tabelul 5), pînă la un raport maxim admis, In/Ga = 2000, cu o eroare relativă de ± 1%; în prezența taliului (tabelul 6), pînă la un raport maxim admis Tl/Ga = 1000, cu o eroare relativă ce nu depășește ± 2%.

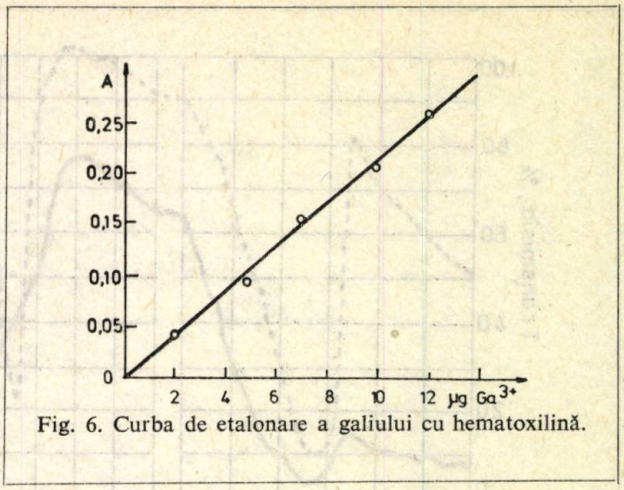


Fig. 6. Curba de etalonare a galiului cu hematoxilină.

Tabelul 4

DETERMINAREA GALIULUI, ÎN PREZENȚA ALUMINIULUI

Nr.	Cantitatea luată în lucru		Ga^{3+} găsit, μg/m	Eroarea %
	Ga^{3+}, μg/ml	Al^{3+}, μg/ml		
1	1,00	15,00	1,01	+1,00
2	1,00	25,00	1,00	0
3	1,00	35,00	0,98	−2,00
4	1,00	55,00	0,98	−2,00
5	1,00	65,00	0,94	−6,00

Tabelul 5

DETERMINAREA GALIULUI, ÎN PREZENȚA INDIULUI

Nr.	Cantitatea luată în lucru		Ga^{3+} găsit, μg/ml	Eroarea, %
	Ga^{3+}, μg/ml	In^{3+}, μg/ml		
1	1,00	100	1,00	0
2	1,00	500	1,01	+1,00
3	1,00	1 000	0,99	−1,00
4	1,00	2 000	0,99	−1,00
5	1,00	2 500	0,96	−4,00

Tabelul 6

DETERMINAREA GALIULUI, ÎN PREZENȚA TALIULUI

Nr.	Cantitatea luată în lucru		Ga găsit, μg/ml	Eroarea, %
	Ga^{3+}, μg/ml	Al^{3+}, μg/ml		
1	1,00	100	1,00	0
2	1,00	400	0,99	−1,00
3	1,00	700	0,98	−2,00
4	1,00	1 000	0,98	−2,00
5	1,00	1 500	0,95	−5,00

Metoda a fost aplicată la determinarea galiului în bauxită. Proba de bauxită a fost adusă în faza de soluție, prin dezagregare alcalină [12] a 0,3—0,5 g minereu, fin divizat, cu 2 g amestec fondant Na_2CO_3: K_2CO_3 (1: 1) și supusă calcinării, în capsulă de platină, timp de o oră, la temperatura de 650°C. Reziduul a fost dizolvat în acid clorhidric 1: 1, soluția s-a filtrat și s-a diluat, la flacon cotat, de 25 ml, cu apă distilată și acid clorhidric concentrat, astfel ca, în final, soluția să devină 7 M în HCl. Din acest extract apos, galiul s-a determinat, prin două metode:

1. 5 ml din soluția ce conține galiu s-au introdus într-o eprubetă cu dop rodat, s-au adăugat 2 ml soluție de prometazină 10^{-2} moli/l și HCl 8 M, pînă la 10 ml. La soluția apoasă obținută, se adaugă 10 ml benzen și se agită fazele, timp de 10 min. După separarea fazelor, galiul se găsește în faza organică [13], restul ionilor prezenți în probă rămîn în faza apoasă. Galiul din extractul benzenic se determină spectrofotometric, prin metoda cu rodamină B [7].

2. La 5 ml soluție rezultată de la dezagregarea bauxitei, se adaugă: 1 ml soluție de triclorură de titan 15% în HCl 6M (ce are rolul de agent reducător pentru Fe^{3+}, V^{5+}, Sb^{3+}, ce ar putea fi prezenți în bauxită, în scopul eliminării interferențelor), soluție tampon acid acetic—acetat de sodiu, pentru a se aduce proba la $pH = 3,0-3,5$ și 2 ml soluție 0,1% hematoxilină. Se diluează la un volum de 10 ml și, după 10 min, se spectrofotometrează, față de o probă martor, la $\lambda = 520$ nm.

Rezultatele experimentale obținute prin cele două metode conduc la rezultate concordante. Astfel, probele de bauxită de la Combinatul Chimic-Oradea conțin galiu, în medie 5,04 ± 0,18%, iar cele de la Combinatul de Alumină-Tulcea conțin, în medie, 5,36 ± 0,09%.

Concluzii

Rezultatele experimentale ale analizelor chimice şi fizico-chimice au permis elucidarea structurii complexului dintre galiu şi hematoxilină. Complexul corespunde unui raport molar de combinare de 1 : 3, avînd o bună stabilitate.

S-a elaborat o metodă spectrofotometrică sensibilă, chiar selectivă, de determinare a galiului. Legea Lambert-Beer se respectă, în domeniul 0,1 — 1,2 μg/ml, coeficientul molar de absorbţie este $6{,}300.10^3$. $1.cm^2.mol^{-1}$. Metoda a fost aplicată la determinarea galiului din bauxită, dînd rezultate comparabile cu alte metode.

Bibliografie

1. AKHMEDLI, M. K., GLUSHEHENKO, E. L. şi KYAZIMOVA, A. K. Dokl. Akad. Nauk, Azerb., S.S.R., **27**, 1971, p. 41.
2. MOELLER, T. şi COHEN, A. J., Analyt. Chem., **22**, 1950, p. 686.
3. GUSEV, S. I. şi DAZHINA, L. C., Zhur. Analit. Khim., **27**, 1972, p. 2156.
4. SRIVASTAVA, T. N. şi SINGH, N., Indian J. Appl. Chem., **27**, 1964, p. 150.
5. KARANOVICI, G. G. şi BODOLSKAIA, L. B., Zhur. Analit. Khim., **13**, 1958, p. 439.
6. GLUSHEHENKO, E. L., AKHMEDLI, M. K. şi KYAZIMOVA, A. K., Zhur. Analit. Khim., **26**, 1971, p. 75.
7. SANDELL, E. B., Colorimetric Determination of Trace of Metals, 2-nd Edition, Interscience Publishers, Ina, New York, 1959, p. 474. 475.
8. IMAI, X., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **87**, 1966, p. 2.
9. JANKOUSKI, J., Talanta, **2**, 1959, p. 29.
10. SALIKHOV, V. D., KHOKHLOV, L. M. şi DEDKOV, YU. M., Zhur. Analit. Khim., **26**, 1971, p. 69.
11. SÂRGHIE, I. şi SÎRGHIE, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 6, 1984, p. 535.
12. FIŞEL, S., BOLD, A., MOCANU, R. şi SÂRGHIE, I., Chimie analitică cantitativă, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1973, p. 167.
13. SÎRGHIE, E. şi SÂRGHIE I., Rev. Chim., **29**, 1978, p. 863.

Intrat în redacţie: 26.IX.1983

recenzii

* * * Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Ti. Organotitanium Compounds. Part 3: Mononuclear Compounds 3. Part 4: Mononuclear Compounds 4; Cumulative Index for Part 1 to 4. **Tratatul Gmelin de chimie anorganică Ti. Compuşi titan-organici. Partea 3: Compuşi mononucleari 3. Partea 4: Compuşi mononucleari 4; Index cumulativ pentru partea 1 — 4.** Springer Verlag, Berlin, 1984, 268 pag. şi 242 pag.

Primele două volume ale tratatului Gmelin care prezentau compuşii organici ai titanului au apărut în 1977 şi, respectiv, 1980 (Partea 1 şi a 2-a). Ultimele două volume apărute încheie prezentarea compuşilor mononucleari, iar compuşii polinucleari urmează să fie discutaţi în volumele ulterioare ale seriei, care va deveni astfel monografia cea mai completă şi la zi despre combinaţiile titan-organice. Importanţa compuşilor organici ai titanului nu necesită prea multe comentarii, deoarece se ştie că în polimerizarea stereospecifică a olefinelor aceşti compuşi sînt componenţii principali ai catalizatorilor activi. Aceasta explică şi prioritatea de care s-au bucurat în completarea tratatului Gmelin cu date recente. Volumul al 3-lea al seriei continuă prezentarea combinaţiilor în care titanul este legat de gruparea organică prin 5 atomi de carbon, deci, în primul rînd, derivaţii ciclopentadienilici. Volumul începe cu o listă de articole monografice recente care completează bibliografia compuşilor titan-organici cu noi surse documentare ce reflectă tendinţele cele mai actuale în domeniu (fixarea azotului prin compuşi titan-organici, activarea monoxidului de carbon, probleme de structură şi, bine înţeles, noi aplicaţii în cataliza Ziegler-Natta).

În primul capitol, sînt prezentaţi compuşii care pe lîngă grupări ciclopentadienilice, conţin şi grupări organice legate de titan prin intermediul oxigenului, ca, de exemplu, $(C_5H_5)_2Ti(OR)_2$ şi $(C_5H_5)_2Ti(OCOR)_2$, precum şi derivaţi de substituţie în nucleul ciclic. Este vorba de o listă destul de cuprinzătoare, ce include o mare diversitate de compuşi. Sînt apoi prezentaţi siloxi-derivaţii $(C_5H_5)_2Ti(OSiR_3)_2$, nitraţii de diciclopentadieniltitan, sulfinaţii, sulfonaţii, şi fosfinaţii care conţin acelaşi nucleu. Urmează apoi compuşii în care gruparea organică este legată de titan prin sulf. Aici sînt cuprinşi tiolaţii $(C_5H_5)Ti(SR)_2$, complecşii în care aceştia funcţionează ca liganzi faţă de un alt metal tranziţional, apoi ticarboxilaţii $(C_5H_5)_2Ti(S_2CR)_2$ şi xantogenaţii analogi; un compus deosebit de interesant, mult cercetat, este derivatul ciclic $(C_5H_5)_2TiS_5$, în care ciclul hexaatomic TiS_5 are conformaţia scaun. În legătură cu acest compus sînt citate şi lucrările unor autori români (C. Ungurenaşu ş.a.) care l-au studiat. Se cunosc şi analogi cu selen ai compuşilor menţionaţi, printre care şi un derivat ciclic $(C_5H_5)_2Ti\,Se_5$. Urmează apoi prezentarea derivaţilor în care gruparea $(C_5H_5)_2Ti$ este legată de substituenţi organici prin intermediul atomilor de azot. Înţelegerea acţiunii catalitice a grupării diciclopentadieniltitan în procese de fixare a azotului este mult facilitată de cunoaşterea comportării chimice a legăturii Ti — N, iar derivaţii organici cu azot pot constitui modele utile în asemenea studii. Cîteva pagini sînt consacrate apoi compuşilor cu legături Ti — P, Ti — Si, Ti — Ge, Ti — Sn. Printre aceştia se numără, din nou, derivaţi ciclici anorganici, derivaţi ai heterociclurilor TiP_4 TiP_5 şi $TiSi_4$. Volumul continuă cu prezentarea compuşilor de substituţie mixtă, de exemplu, $(C_5H_5)_2Ti(OR)X$. Un nou capitol descrie apoi derivaţii titanului trivalent $(C_5H_5)_2Ti-R$, compuşi deosebit de reactivi, a căror sinteză şi mînuire necesită o tehnică specială. Un loc special ocupă în volum derivaţii cu grupări aluminiu-organice, care intervin în cataliza Ziegler-Natta. În ultima parte a volumului, sînt prezentaţi compuşii care conţin gruparea $(C_5H_5)_2Ti$ legată de două resturi organice prin legături σ, de tipul $(C_5H_5)_2TiR_2$. În volumul al 4-lea sînt cuprinşi compuşii în care titanul este heteroatom într-un ciclu organic TiC_4 sau TiC_5, compusul cu monoxid de carbon coordinat la titan $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$, complexul π-alilic $(C_5H_5)_2Ti(\pi-C_3H_5)$ şi alţi derivaţi înrudiţi. Un alt capitol tratează combinaţiile în care titanul este legat prin 6, 7 sau 8 legături de un ciclu π-coordinat. Printre aceştia, se numără derivaţi ai benzenului, cationului tropiliu şi ciclooctatetraenei, ca $(C_5H_5)_2Ti$ şi $(C_5H_5)_2Ti(AlCl)_5$. Volumul se încheie cu un index cumulativ pentru toate cele patru fascicule consacrate compuşilor mononucleari titan-organici, care uşurează mult găsirea oricărei combinaţii.

Tratarea materialului este sistematică, exhaustivă, bogat documentată, acoperind literatura publicată pînă la finele anului 1979, date comună pentru ultimele trei volume ale seriei. Autorul seriei este prof. U. Thewalt de la Universitatea Ulm (R.F.G.), un specialist cunoscut în chimia organometalică.

I. HAIDUC

LIVIUS COTARCĂ
DAN CIUBOTARIU
ŞTEFAN HOLBAN
MARIUS COTARCĂ

Determinarea eficienţei cinetice a unei coloane HPLC cu fază inversă la separarea unor 1,3,5-triazine C-substituite

C.Z.: 543.544.547.87

S-a elaborat o metodă simplă şi rapidă pentru separarea prin cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC) a 4,6-bis(triclormetil)-1,3,5-triazinelor 2-substituite. Se compară procedee de determinarea performanţei coloanei (Micropak MCH-10) folosind metoda grafică a lui Barber şi Carr şi algoritmul Bristow-Knox. S-a construit un program de calculator în limbaj BASIC pentru calcularea unor parametri cromatografici importanţi din date experimentale.

A fast and simple HPLC method was developed for the separation of 4,6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazines substitued in position 2. Procedures for the determination of column (Micropak-MCH-10) performance, using Barber and Carr graphical method and Bristow-Knox algorithm are evaluated. A computer program in BASIC has been built for the calculation of the relevant chromatographic parameters from the experimental data.

Разработан простой и быстрый метод разделения жидкостной хроматографией высокого давления (HPLC) 2-замещенных 4,6-бис/трихлорометил/-1,3,5-триазинов. Сравниваются способы определения эффективности колонны (Micropak MCH-10) используя графический метод Барбера и Кэрра и алгоритм Бристоу-Кнокса. Разработана вычислительная программа на языке BASIC для расчета некоторых важных хроматографических параметров из экспериментальных данных.

Determinarea performanţei coloanelor destinate cromatografiei de lichide de înaltă presiune (HPLC), umplute cu faze chimic legate, printr-un set de parametri standardizaţi, a devenit o necesitate pentru compararea separărilor cromatografice raportate de diverse laboratoare şi pe instrumente diferite.

Parametrul convenţional care defineşte eficienţa unei coloane este numărul de talere teoretice, care în momentul de faţă este şi simbolul comercial al performanţei, atingînd valori garantate de 112 000 talere/m, la diametre ale particulelor de 4 μm [1]. El reprezintă, însă, un factor necesar, dar nu şi suficient pentru selectivitatea coloanei în procesul cromatografic.

Valorile lui depind în mare măsură de mai mulţi factori dintre care se amintesc: metoda de calcul, viteza liniară a eluentului, distribuţia şi dimensiunea particulelor umpluturii, compoziţia şi structura fazei staţionare [2—7]. Primii doi factori se găsesc sub controlul operatorului cromatografului şi necesită o standardizare pentru evaluarea corectă a performanţei coloanei.

Dr. ing. LIVIUS COTARCĂ, ing. DAN CIUBOTARIU şi ing. ŞTEFAN HOLBAN, Institutul Politehnic „Traian Vuia" — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. MARIUS COTARCĂ, Centrul de Cercetare, Inginerie Tehnologică şi Producţie Industrială pentru Tehnica de Calcul — Timişoara.

Expresia fundamentală care permite calculul eficienţei cinetice a unei coloane cromatografice [8] este:

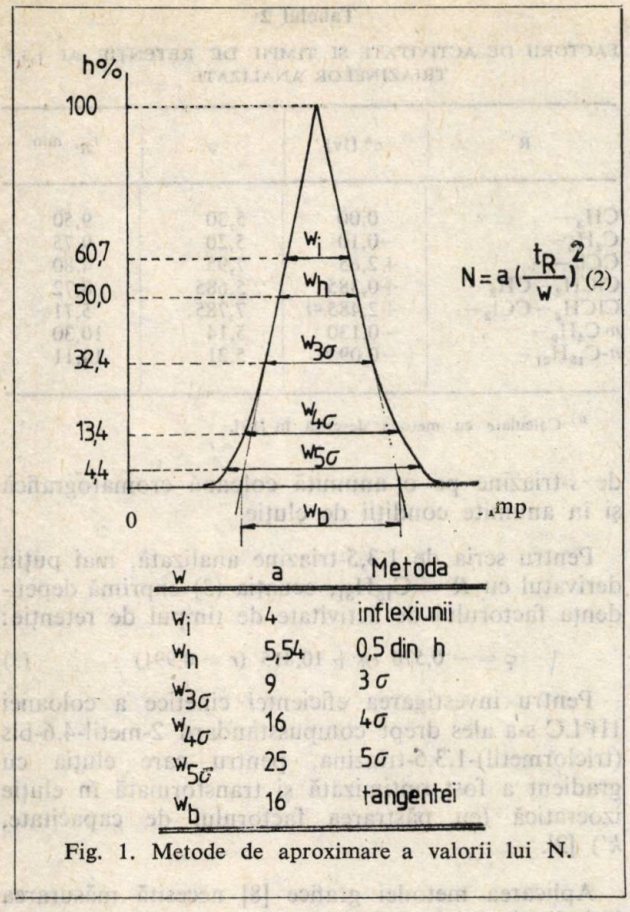
$$N = \frac{t_p^2}{\overline{m}_2} \qquad (1)$$

Ecuaţia (1) exprimă dependenţa proporţională a numărului de talere teoretice N de pătratul timpului de retenţie (timpul de apariţie a maximului picului cromatografic), t_p, raportat la varianţa picului (momentul centrat de ordinul doi), $\overline{m}_2$.

Întrucît varianţa este greu accesibilă măsurătorii directe, pentru picurile cu simetrie avansată (avînd un profil gaussian), s-au sugerat mai multe metode de aproximare [9,10] ilustrate în figura 1.

În practica cromatografică se obţin foarte rar picuri simetrice, astfel încît, cel mai adesea, eficienţa trebuie calculată în condiţiile unei asimetrii care se situează în domeniul 1,01—4,00. Se înţelege, astfel, că un calcul al lui N pentru picuri cu asimetrie mai mare de 1,2 sau cu înclinare pronunţată va conduce la valori eronate cu pînă la 100% [2].

Kirkland a dezvoltat o metodă care are la bază modelul distorsiunii picului calculat din momente statistice [2]. Metoda devine accesibilă numai dacă prelucrarea şi interpretarea cromatogramei se execută cu un calculator cuplat cu un detector cu timp de răspuns foarte mic.



w	a	Metoda
w_i	4	inflexiunii
w_h	5,54	0,5 din h
$w_{3\sigma}$	9	3σ
$w_{4\sigma}$	16	4σ
$w_{5\sigma}$	25	5σ
w_b	16	tangentei

Fig. 1. Metode de aproximare a valorii lui N.

Higgins [11] calculează eficienţa coloanelor cromatografice cu ajutorul momentelor statistice de ordinul zero (aria), întîi (media) şi doi (varianţa), obţinînd valori N mai mici decît cele calculate cu aproximările din figura 1. De exemplu, N, calculat cu relaţia (2) (fig. 1), folosind w_h, pentru un pic cu înclinarea 0,25 (factor de asimetrie la $\alpha = 0{,}10$ egal cu 1,50), este cu aproximativ 70% mai mare decît cel calculat cu metoda momentelor.

O metodă grafică rapidă şi simplă pentru obţinerea valorilor t_R şi N, precum şi a altor proprietăţi temporale ale semnalelor cromatografice cu tailing este cea descrisă de Barber şi Carr [8], care porneşte de la ecuaţia gaussiană modificată, dată de Kissinger [12]. Metoda are avantajul preciziei relativ ridicate, chiar în absenţa unei unităţi de prelucrare automată a datelor.

Compararea directă a performanţelor coloanelor HPLC poate fi dificilă, datorită efectelor exterioare coloanei, care diferă de la aparat la aparat (conectori cu volum mare, celule detectoare de construcţie neadecvată, injector). O primă indicaţie privind ponderea exagerată a efectelor exterioare coloanei este creşterea semnificativă a lui N în cazul picurilor cu factor de capacitate k' mărit.

Bristow şi Knox [13] au descris cea mai completă procedură de testare a coloanelor HPLC luînd în considerare toate proprietăţile fazei staţionare şi ale fazei mobile care determină performanţa coloanei.

S-a realizat separarea prin cromatografie de lichide de înaltă presiune a unor 1,3,5-triazine C-substituite cu grupe haloalchil obţinute prin reacţia de heterotrimerizare a tricloracetonitrilului cu nitrili alifatici în cataliză acidă [14,15]. Pentru determinarea eficienţei reale a coloanei HPLC cu fază inversă, Micropak MCH—10 (Varian), s-au calculat parametrii temporali ai picului corespunzător 2-metil-4,6-bis(triclormetil) —1,3,5-triazinei după metoda grafică descrisă de Barber şi Carr [8], utilizînd tabelele furnizate de autori. Performanţa coloanei, obţinută în aceste condiţii, a fost comparată cu cea calculată prin intermediul unui program de calculator elaborat după procedura de testare Bristow-Knox [13]. Folosirea complementară a celor două metode se recomandă ca un procedeu de testare complexă a performanţelor coloanelor HPLC.

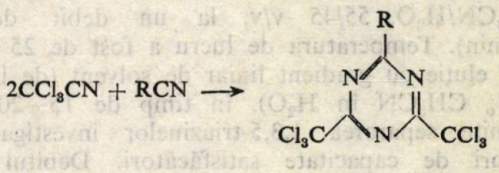
Partea experimentală

— *Reactivi:* 1,3,5-triazinele C-substituite au fost sintetizate în laborator. Identitatea şi puritatea lor au fost confirmate prin punct de topire, spectroscopie de infraroşu şi spectroscopie UV (tabelul 1).

Pentru stabilirea condiţiilor cromatografice optime s-au efectuat investigaţii preliminare cu soluţii de

Tabelul 1

4,6-*BIS*(TRICLORMETIL)-1,3,5-TRIAZINELE 2-SUBSTITUITE



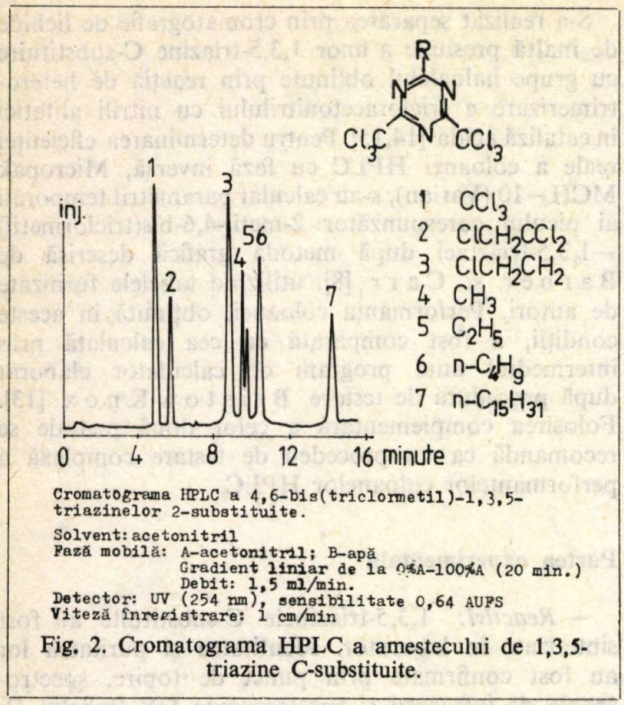
R	Punct de topire[a], °C	UV λ_{max}^{MeOH}, nm (ε)	IR[b], cm^{-1}
CH_3-	96—97	219 (1920) 280 (950)	1543
C_2H_5-	34—36	221 (1770) 280 (570)	1523 1543
CCl_3-	90—93	219 (2590) 287 (790)	1341 1545
$ClCH_2-CH_2-$	65—67	244 (3320)	1528
$ClCH_2-CCl_2-$	47—48	223 (2330)	1548
n-C_4H_9-	68—70		1528 1545
n-$C_{15}H_{31}$	60—62		1520 1548

[a] Recristalizate din alcool etilic; [b] absorbţii caracteristice sistemului 1,3,5-triazinic

1,3,5-triazine în acetonitril cu concentraţii cuprinse între 1 şi 2 mg/ml.

Acetonitrilul a fost purificat după metoda descrisă de Carsen [16], distilat proaspăt şi filtrat înainte de utilizare. Apa a fost proaspăt bidistilată de pe permanganat de potasiu într-o instalaţie de sticlă.

— *Aparatură:* Cromatograf VARIAN 5000 LC prevăzut cu injector automat cu buclă de 10 μl (Valco), detector UV fix ($\lambda = 254$ nm), sistem de prelucrare



Cromatograma HPLC a 4,6-bis(triclormetil)-1,3,5-triazinelor 2-substituite.

Solvent: acetonitril
Fază mobilă: A-acetonitril; B-apă
Gradient liniar de la 0%A-100%A (20 min.)
Debit: 1,5 ml/min.
Detector: UV (254 nm), sensibilitate 0,64 AUFS
Viteză înregistrare: 1 cm/min

Fig. 2. Cromatograma HPLC a amestecului de 1,3,5-triazine C-substituite.

automată a datelor (CDS111 L) şi înregistrator Varian 9176. S-a utilizat o coloană cu fază inversă Micropak MCH—10, de natură octadeciltriclorsilanică (C_{18}) (30 cm × 4 mm), cu diametrul mediu al particulelor de 10 μm, avînd o eficienţă de aproximativ 4300 talere (determinată cu antracen şi CH_3CN/H_2O, 55/45 v/v, la un debit de 2,0 ml/min). Temperatura de lucru a fost de 25°C.

O eluţie cu gradient liniar de solvent (de la 0 la 100% CH_3CN în H_2O), în timp de 15—20 min, permite separarea 1,3,5-triazinelor investigate cu factori de capacitate satisfăcători. Debitul fazei mobile a fost de 1,5—2 ml/min, iar presiunea, de 72—47 atm.

Rezultate şi discuţii

În figura 2 se prezintă separarea amestecului de 1,3,5-triazine pe coloana Micropak MCH—10 în condiţiile eluţiei cu gradient de solvent. Limitele de sensibilitate ale detectorului UV (254 nm) s-au situat în domeniul 100—120 ng, iar reproductibilitatea timpilor de retenţie şi a suprafeţelor calculate cu CDS 111 L s-a caracterizat printr-o abatere relativă standard de 0,50—0,73%.

Ordinea de eluţie şi comportarea cromatografică a 1,3,5-triazinelor investigate au sugerat o corelare a timpului de retenţie cu structura lor. Încercări asemănătoare sînt semnalate în literatură [17] pentru 2-hidroxi-4-etilamino-1,3,5-triazine 6-substituite. Prin analogie cu ecuaţia Hammett [18], se poate calcula un factor de activitate φ reprezentînd suma constantelor polare de substituent σ*. În tabelul 2 se prezintă valorile σ* selectate din literatură [19] şi timpii de retenţie ai triazinelor investigate.

De exemplu, pentru 2-etil-4,6-bis (triclormetil)-1,3,5-triazină, φ = −0,10 + 2,65 + 2,65 = 5,20. Corelarea factorului de activitate cu timpul de retenţie (minute) poate fi o măsură a comportării unei serii

Tabelul 2

FACTORII DE ACTIVITATE ŞI TIMPII DE RETENŢIE AI 1,3,5-TRIAZINELOR ANALIZATE

R	σ* [19]	φ	t_R, min
CH_3—	0,00	5,30	9,50
C_2H_5—	−0,10	5,20	9,75
CCl_3—	+2,65	7,95	4,80
$ClCH_2-CH_2$—	+0,385	5,685	8,72
$ClCH_2-CCl_2$—	+2,485 [a]	7,785	5,71
n-C_4H_9—	−0,130	5,14	10,30
n-$C_{15}H_{31}$—	−0,09 [a]	5,21	14,11

[a] Calculate cu metoda descrisă în [19].

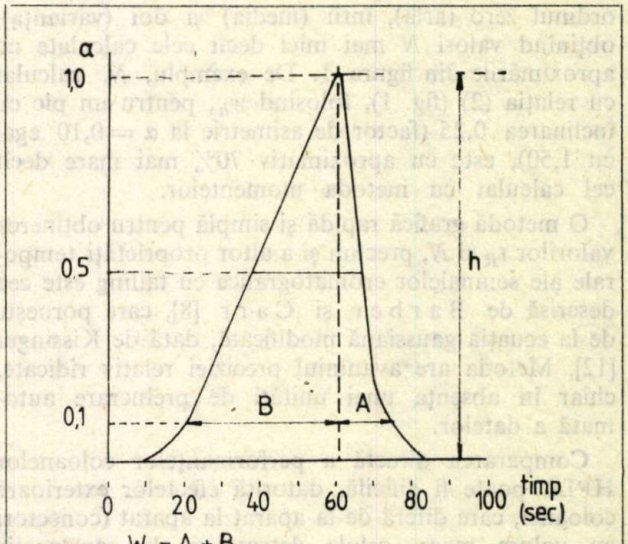
de *s*-triazine pe o anumită coloană cromatografică şi în anumite condiţii de eluţie.

Pentru seria de 1,3,5-triazine analizată, mai puţin derivatul cu $R = C_{15}H_{31}$, ecuaţia (3) exprimă dependenţa factorului de activitate de timpul de retenţie:

$$\varphi = -0{,}570\ t_R + 10{,}815 \quad (r = 0{,}991) \qquad (3)$$

Pentru investigarea eficienţei cinetice a coloanei HPLC s-a ales drept compusstandard 2-metil-4,6-bis (triclormetil)-1,3,5-triazina, pentru care eluţia cu gradient a fost optimizată şi transformată în eluţie izocratică (cu păstrarea factorului de capacitate, k') [2].

Aplicarea metodei grafice [8] necesită măsurarea lăţimii picului la 0,5 şi 0,1 h_{max}, a valorilor W_α, A şi B (fig. 3) cu ajutorul unei lupe gradate cu precizie de 10^{-1} mm.



$W_\alpha = A + B$

Exemplu de aplicare a metodei grafice [8]:

α = 0,1

B/A = 3,83

B/A-1 = 2,83

τ/σ = 4,55

Fig. 3. Exemplu de aplicare a metodei grafice Barber-Carr. [8].

```
LIST
100REM"COLUMN PARAMETER CALCULATION PROGRAM"
130PRINT
140PRINT"COLUMN PARAMETER CALCULATION PROGRAM"
150PRINT
160PRINT"INPUT DATA REQUEST"
170PRINT
200PRINT"VISCOSITY MN S/M2";
210INPUTV
220PRINT" DIFFUSIVITY M2/S";
230INPUTF
240PRINT"COLUMN LENGTH MM, BORE MM, PARTICLE DIAMETER UM";
250INPUTL,B,D
260PRINT"CHART SPEED MM/S";
270INPUTS
280PRINT"ELUENT DISTANCE MM, SOLUTE DISTANCE MM";
281INPUTT0,T1
300PRINT"SOLUTE WIDTH AT HALF HEIGHT MM";
310INPUTW1
320PRINT"PRESSURE BAR, FLOWRATE ML/MIN";
330INPUTP,Q
340PRINT"INJECTION VOL UL";
350INPUTI
380PRINT"                    TEST CONDITIONS AND INPUT DATA"
381PRINT"-------------------------------------------------------------
---------"
390PRINT
420V1=V*1E-3
430PRINT"VISC              :";V1;" N S/M2"
450PRINT"DIFF              :";F;" M2/S"
470PRINT"COL LENGTH        :";L;" MM       COL BORE        :";B;" MM"
480D1=1000*L/D
490PRINT"PARTICLE DIA      :";D;" UM       REDUCED LENGTH :";D1
510T0=T0/S
520T1=T1/S
530W1=W1/S
540PRINT"ELUENT TIME       :";T0;" S        SOLUTE TIME     :";T1;" S"
560W2=W1*1.7
570PRINT"SOLUTE BASE WIDTH:";W2;" S        CHART SPEED     :";S;" MM/S"
580Q1=Q/60
590PRINT"PRESSURE DROP     :";P;" BAR      FLOW RATE       :";Q1;"ML/S"
600PRINT"INJECTION VOL     :";I;" UL"
610W2=1.7*W1*Q/60
620PRINT"SOLUTE PEAK       :";W2;" ML"
640PRINT
650REM"CONVERT TO SI UNITS"
660L=L*0.001
670B=B*0.001
680D=D*1E-6
690P=P*1E5
700Q=Q*1E-6/60
710V=V*1E-3
720N=5.54*T1*T1/(W1*W1)
730H=L/N
740U=L/T0
750R=U*D/F
760K=U*V*L/P
770PRINT
780PRINT"                    CHROMATOGRAPHIC PARAMETERS"
781PRINT"-------------------------------------------------------------
---------"
790PRINT
795PRINT"PLATE NUMBER      :";N
800REM"VIS ALLOWS 2 MM ABOVE THE CALCULATED DISTANCE"
805H1=H*1.E6
810H2=H/D
820PRINT"HETP              : "H1" UM      REDUCED H            : "H2
830U1=U*1000
840PRINT"LINEAR VELOCITY : "U1" MM/S   REDUCED VELOCITY     : "R
850D2=D*K
860PRINT"PERMEABILITY      : "K" M2      RESISTANCE           : "D2
870K1=1.E5*K*T0/(H*H*V*T1)
880H1=H*L/K
890PRINT"PERF INDEX        : "K1" /BAR S SEPARATION IMPEDANCE: "H1
900IF(B-2E-3)*(B-2E-3)/(L*D)>(2.4+32/R)THEN940
910S1=B*B/(L*D)
921PRINT
922PRINT"                    INFINITE DIAMETER MODE NOT POSSIBLE"
923PRINT
924PRINT"KNOX-PARCHER       :"S1
930GOTO960
940S1=B*B/(L*D)
952PRINT
953PRINT"                    INFINITE DIAMETER MODE POSSIBLE"
954PRINT
955PRINT"KNOX-PARCHER RATIO: "S1
960L1=Q*T0/(0.785*B*B*L)
970PRINT"TOTAL POROSITY    : "L1
980T2=(T1-T0)/T0
990T3=T0/T1
1000PRINT"COLUMN CAP. FACTOR: "T2"        RETENTION RATIO   : "T3
1005PRINT
9999STOP
9999END

READY
```

◀ Fig. 4. Listingul programului de testare standardizată în limbaj BASIC.

În tabelul 3 se prezintă parametrii calculați cu metoda Barber-Carr, precum și eficiența coloanei (N) pentru două valori uzuale ale lui α (0,5 și 0,10).

Se poate remarca diferența între valorile N calculate în condițiile asimilării picului cromatografic cu un profil gaussian, N_G (considerînd că asimetria este datorată efectelor exterioare coloanei) și cele obținute prin intermediul variantei, N_K, care sînt substanțial mai mici și nu deosebesc efectul coloanei asupra asimetriei. Coloanele destinate cromatografiei de lichide de înaltă presiune (performanță) nu pot fi recomandate pentru analize cantitative dacă asimetria A/B la $\alpha = 0{,}1$ depășește valoarea 3 [5].

La o valoare relativ bună a asimetriei ($A/B = 1{,}1122$) la $\alpha = 0{,}5$, numărul de talere teoretice calculat prin asimilarea picului cu un profil gaussian (N_G) este cu aproximativ 38% mai mare decît valoarea calculată cu modelul convențional ($N_{W\,0,5}$) și cu 69,42% mai mare decît N_K. Pentru picurile cu asimetrie mică, acuratețea determinării lui N_K și N_G la $\alpha = 0{,}1$ este superioară față de aceleași determinări la $\alpha = 0{,}5$.

Preluarea de către un sistem de prelucrare automată a datelor (CDS 111 L) a timpilor de retenție și determinarea cît mai exactă a valorilor A și B face ca precizia valorilor $N_{W0,5}$ să fie satisfăcătoare, dacă viteza de înregistrare este mai mare de 1 cm/min. Determinarea aceloraşi parametri la $\alpha = 0{,}1$ demonstrează faptul că eficiența întregului sistem cromatografic este considerabil mai mică decît cea calculată convențional pentru coloană. Valoarea lui N_K este astfel un indiciu important asupra performanței cinetice.

De la apariția lucrării de referință a lui Bristow și Knox [13], literatura folosește preferențial metoda de testare standardizată a coloanelor HPLC, care calculează unitar majoritatea parametrilor cromatografici prin intermediul unor programe în limbaj BASIC [13] sau FORTRAN [20].

Utilizînd procedura de testare propusă de Bristow și Knox, s-a construit un program în limbaj BASIC, specific calculatoarelor de capacitate mică. Testarea programului și calculele au fost executate cu ajutorul unui calculator echipat cu microprocesor Intel 8080 (minisistemul de calcul MC—18). Pentru a exploata

Tabelul 3

CALCULUL EFICIENȚEI COLOANEI MICROPAK MCH-10 CU AJUTORUL METODEI GRAFICE BARBER-CARR [8]

Parametrul[a]	$\alpha = 0,5$		$\alpha = 0,1$	
	valoare	deviația relativă standard[b], %	valoare	deviația relativă standard, %[b]
t_p	321,7647	0,53	321,7647	0,50
W_α	11,7647	3,10	23,5294	2,90
$A/B-1$	0,1122	4,20	0,1860	3,90
t_R	319,1120	0,74	319,2113	0,71
σ	4,2186	3,04	4,6374	3,00
τ	3,5858	5,10	3,2462	4,70
m_1	322,6978	0,48	322,4575	0,47
m_2	30,6544	3,70	32,0435	0,30
$N_{W0,5}$	4144	0,75	—	—
N_K	3377	9,76	3231	8,31
N_G	5722	6,30	4738	5,91

[a] Pentru semnificație, vezi lista de simboluri
[b] Calculată din 10 determinări independente.

```
RUN

COLUMN PARAMETER CALCULATION PROGRAM

INPUT DATA REQUEST
VISCOSITY MN S/M2
:0.58,
 DIFFUSIVITY M2/S
:0.79E-09,
COLUMN LENGTH MM, BORE MM, PARTICLE DIAMETER UM
:300,4,10,
CHART SPEED MM/S
:0.17,
ELUENT DISTANCE MM, SOLUTE DISTANCE MM
:10.2,54.7,
SOLUTE WIDTH AT HALF HEIGHT MM
:2,
PRESSURE BAR, FLOWRATE ML/MIN
:32,1,
INJECTION VOL UL
:10.E-03,
                TEST CONDITIONS AND INPUT DATA
================================================================================

VISC          : 5.79999E-04 N S/M2
DIFF          : 7.89999E-10 M2/S
COL LENGTH    : 3.00000E 02 MM      COL BORE          : 4.00000E 00 MM
PARTICLE DIA  : 1.00000E 01 UM      REDUCED LENGTH    : 3.00000E 04
ELUENT TIME   : 6.00000E 01 S       SOLUTE TIME       : 3.21764E 02 S
SOLUTE BASE WIDTH: 2.00000E 01 S    CHART SPEED       : 1.69999E-01 MM/S
PRESSURE DROP : 3.20000E 01 BAR     FLOW RATE         : 1.66666E-02ML/S
INJECTION VOL : 9.99999E-03 UL
SOLUTE PEAK   : 3.33333E-01 ML

              CHROMATOGRAPHIC PARAMETERS
================================================================================

PLATE NUMBER    :  4.14404E 03
HETP            :  7.23930E 01 UM     REDUCED H              :  7.23930E 00
LINEAR VELOCITY :  4.99999E 00 MM/S   REDUCED VELOCITY       :  6.32910E 01
PERMEABILITY    :  2.71874E-13 M2     RESISTANCE             :  3.67816E 02
PERF INDEX      :  1.66786E 03 /BAR S SEPARATION IMPEDANCE:  1.92763E 04

          INFINITE DIAMETER MODE NOT POSSIBLE

KNOX-PARCHER      : 5.33333E 00
TOTAL POROSITY    :  2.65393E-01
COLUMN CAP. FACTOR:  4.36274E 00        RETENTION RATIO    :  1.86471E-01

 STOP AT 9998

READY
```

Fig. 5. Parametrii cromatografici determinați cu programul de testare standardizată.

facilitățile pe care le oferă acest sistem, programul a fost conceput în mod interactiv, calculul desfășurîndu-se sub forma unui dialog între utilizator și calculator. Timpul de execuție, în condițiile unui timp de gîndire mediu al utilizatorului, este de 1—2 min. Memoria ocupată de programul BASIC este de 13 Ko. În figurile 4 și 5 se prezintă programul sursă care implementează algoritmul de testare și parametrii cromatografici ai coloanei Micropak MCH—10 la separarea 2-metil-4,6-bis(triclormetil)-1,3,5-triazinei, în condițiile eluției izocratice.

Caracterizarea comportării coloanei cromatografice printr-un set de proprietăți standardizate reprezintă o necesitate pentru compararea separărilor obținute în condiții diferite. Utilizarea metodei grafice și raportarea valorilor $N_{W\,0,5}$, N_K și N_G la diferite valori ale lui α și testarea standardizată după metoda Bristow-Knox reprezintă un control real al performanței sistemului cromatografic.

Concluzii

S-a realizat separarea prin cromatografie de lichide de înaltă presiune (HPLC) a unei serii de 1,3,5-triazine C-substituie cu grupe haloalchil, utilizînd o coloană cu fază chimic legată de natură octadeciltriclorsilanică și eluție cu gradient de solvent. S-a constatat că între efectul inductiv al substituenților ciclului s-triazinic și retenția cromatografică pe această coloană există o relație liniară. S-a calculat eficiența coloanei pentru un compus standard [2-metil-4,6-bis (triclormetil)-1,3,5-triazina] prin metoda grafică Barber și Carr și s-a elaborat un program de calculator în limbaj BASIC pentru aplicarea testării standardizate propuse de Bristow și Knox. Utilizarea complementară a celor două metode poate servi la controlul performanței sistemului cromatografic.

Simboluri

N — număr de talere teoretice.
t_p — timpul de apariție a maximului picului
W_α — lățimea picului la $\alpha \cdot h_p$ (fig. 3).
t_R — timpul de apariție a maximului unui pic de formă gaussiană (centrul de greutate sau momentul statistic de ordinul întîi, m_1).
τ — abaterea standard a profilului gaussian.
t — constanta de timp a modificatorului exponențial
$N_{W0,5}$ — se calculează cu relația $N_{W0,5} = 5{,}54\ (t_p/w_h)^2$
N_K — se calculează cu relația (1).
N_G — se calculează cu relația $N_G = t_R^2/\sigma^2$
m_1 — se calculează cu relația $m_1 = t_R + \tau$
$\bar{m}_2$ — momentul statistic centrat de ordinul doi se calculează cu relația $\bar{m}_2 = \sigma^2 + \tau^2$

Bibliografie

1. MAJORS, R. E., J. Chromatogr. Sci., **18**, 1980, p. 488
2. SNYDER, L. R. și KIRKLAND, J. J., „Introduction to Modern Liquid Chromatography" ed. a II-a, John Wiley & Sons, New York, 1979, p. 218.
3. GUIOCHON, G., „Optimization in Liquid Chromatography" in „High Performance Liquid Chromatography, Advances and Perspectives", vol. 2, HORVÁTH, C. (ed.), Academic Press, London, 1980, p. 2.
4. YOST, R. W., ETTRE, L. S. și CONLON, R. D., „Practical Liquid Chromatography, An Introduction", Perkin-Elmer, 1980, p. 38
5. JOHNSON, E. L. și STEVENSON, R., „Basic Liquid Chromatography", Varian Associates, Palo Alto, 1978, p. 21.
6. * * * SPECTRA PHYSICS, „Basics of Liquid Chromatography", Santa Clara, 1980, p. 1.
7. KIRKLAND, J. J., „Modern Practice of Liquid Chromatography", Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 11.
8. BARBER, W. E. și CARR, P. W., Anal. Chem., 53, 1981, p. 1939
9. ARSENAULT, J. C., HELFRICH, J. P., KING, R. M. și POUGH, E. W., Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1980, Abstract No. 666.
10. ANDERSON, J., KOTAK, A., RENDL, T. și RICHARD, L., Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 1980, Abstract No. 667.
11. HIGGINS, J., Brownlee Labs Technical Note 912, 1979.
12. KISSINGER, P. T., FELICE, L. J., MINER, D. J., PREDDY, C. R. și SHOUP, R. E., în „Contemporary Topics in Analytical and Clinical Chemistry, vol. 2. HERCULES, D. (ed.), Plenum Press, New York, 1978.
13. BRISTOW, P. A. și KNOX, J. H., Chromatographia, **10**, nr. 6, 1977, p. 279.
14. KO WAKABAYASHI TSUNODA, M. și SUZUKI, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1969, p. 2924.
15. COTARCĂ L. și BACALOGLU, R., Rev. Roum. Chim., sub tipar.
16. CARSEN, L., EGSGAARD, H. și ANDERSEN, J. R., Anal. Chem. 51, 1979, p. 1593.
17. SUBACH, D. J., Chromatographia, **14**, nr. 6, 1981, p. 371.
18. HAMMETT, L. P., „Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill, 1970, p. 367.
19. LEFFLER, J. E. și GRUNWALD, E., „Rates and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley & Sons, New York, 1963, p. 222.
20. OLIVER, R. W. A. și SUGDEN, J., Chromatographia, **12**, nr. 9, 1979, p. 620.

Intrat în redacție: 10.I.1984

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A N,N'-BIS-MALEINIMIDEI

Brevet R.S.R. Nr. 81595

Invenția de față se referă la un procedeu pentru prepararea N,N'-bis-maleinimidei, utilizată ca întăritor al rășinilor epoxidice.

Prin procedeul conform invenției, se supune reacției anhidridă maleică și furan în raport stoichiometric, în 150—160 ml eter etilic anhidru. Produsul rezultat după separare și spălare se supune reacției cu hidratul de hidrazină 99%, în raport molar 1:2 în 500—700 ml acid acetic glacial, timp de 20—40 min la temperatură de sub 24°C, 1 h la 60°C, și apoi 24 h la temperatura camerei. În final produsul N,N'-bis (7-oxabiciclo-2,2,1,5-heptan) se descompune la N,N'-bis-maleinimidă, prin tratament termic la 150—180°C și vid de 40—60 mm Hg, timp de 8—12 min.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:
— utilizarea unor cantități reduse de solvenți;
— recuperarea furanului în proporție de 50—70%;
— efectuarea unei singure operații de recristalizare din metanol a produsului final;
— obținerea N,N'-bis-maleinimidei de puritate avansată (182—183°C);
— randamentul global al procesului de sinteză a N,N'-bis-maleinimidei crește cu 20—30% față de cel menționat în literatură.

Dosar nr. 103405
Data înregistrării: 13.02.1981
Data publicării: 30.04.1983
Int. Cl.[3]: C 07 D 207/44
Titular: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"-Iași

ION TĂNASE
IULIANA VARTIRES
NICOLAE D. TOTIR
CONSTANTIN LUCA

Studiul posibilităţilor de determinare a Mn^{2+} prin polarografie în curent alternativ sinusoidal. II

C.Z.: 543 257.1:546.712

S-a elaborat o metodă pentru determinarea urmelor de mangan (II) din reactivi de înaltă puritate, în domeniul de concentraţii 10^{-4}—10^{-7} mol.dm^{-3} utilizînd polarografia în curent alternativ sinusoidal. Metoda permite dozarea manganului, pe întreg domeniul de concentraţii stabilit, cu o precizie de 7%.

A new method for determining the mangan (II) from high purity chemicals in the concentration range 10^{-4}—10^{-7} M by using alternanting polarography have been established. The method allows mangan determination, in the mentioned concentration range, with a precision of 7%.

Разработан метод определения следов марганца (II) в реактивах высокой чистоты, в области концентраций 10^{-4} — 10^{-7} мол.дм$^{-3}$, с помощью полярографии в переменном синусоидальном токе. Метод позволяет дозировать марганец во всей установленной области с точностью 7%.

În literatura de specialitate, există relativ puţine indicaţii privind dozarea microcantităţilor de mangan (II) cu ajutorul metodelor polarografice în curent alternativ, care să permită atingerea unei limite de detecţie convenabile, astfel încît aceste metode să poată fi utilizate la controlul nivelului de impurităţi cationice conţinute de substanţele de înaltă puritate. Totuşi, aplicînd polarografia impulsională, Temmerman şi Verbek [1] au stabilit o metodă de dozare simultană a urmelor de nichel, zinc, cobalt şi mangan din cadmiu şi compuşi de cadmiu, atingînd o limită de detecţie de 1.10^{-8}mol.dm^{-3}. De asemenea, Buldini, aplicînd aceeaşi tehnică, a stabilit metode pentru dozarea manganului din glazuri ceramice [2] şi din reactivi de uz electronic [3], atingînd o limită de detecţie de 0,05 μg.dm^{-3} iar Knox şi Turner [4] au dozat manganul din apa de mare în domeniul de concentraţii 10—300 μg.dm^{-3}. Sturrok şi Carter [5] au abordat dozarea manganului prin polarografie în curent alternativ cu undă pătrată, atingînd o limită de sensibilitate de 1.10^{-7}mol.dm.$^{-3}$. Breyer şi Hacobian [6] au arătat că ionul manganos dă o undă bine definită în curent alternativ sinusoidal, al cărei potenţial de pic coincide cu potenţialul de semiundă corespunzător în curent continuu, şi care permite determinarea manganului în domeniul 10^{-4}—10^{-3} mol.dm^{-3}.

Într-o lucrare anterioară [7], s-a abordat studiul cinetic al procesului de electrod al Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur în mediu apos, prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru privind alegerea electrolitului indiferent, a concentraţiei electrolitului indiferent, stabilirea domeniului optim de *p*H, stabilirea influenţei temperaturii etc., în vederea elaborării unei metode de dozare a manganului din reactivi de uz electronic, utilizînd în acest sens polarografia în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă. Din acest studiu a reieşit că procesul de reducere a ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur este un proces cvasi-reversibil, atît în curent alternativ sinusoidal cît şi în curent continuu, dar că acesta decurge cu un grad mai înalt de reversibilitate, atunci cînd se folosesc drept electroliţi indiferenţi halogenuri, azotaţi, acetaţi şi perclorati alcalini, în domeniul de $pH = 5-10$. În acest sens, pentru dozarea manganului, au fost selectaţi trei electroliţi indiferenţi: KCl 0,1 mol.dm^{-3}, $NaClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3} şi CH_3COONa 0,1 mol.dm^{-3}.

Prezenta lucrare are ca scop cercetarea modului în care parametrii de bază ai polarografiei în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă influenţează determinarea cantitativă a manganului, în sensul creşterii sensibilităţii şi selectivităţii metodei, precum şi optimizarea acestor parametri, luîndu-se în consideraţie mecanismul procesului de electrod al acestui ion.

Partea experimentală

Măsurătorile polarografice în curent alternativ sinusoidal au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic cu trei electrozi tip PRG3 Tacussel, utilizînd drept electrod de lucru un electrod picurător de mercur cu următoarele caracteristici: $m = 5{,}533$ mg.s,$^{-1}$ $t_1 = 2{,}087$ s, la $-1{,}500$ V faţă de electrodul de calomel saturat, în soluţie de KCl 0,1 mol.dm^{-3}, la o înălţime a coloanei de mercur $h = 67$ cm. Drept

Dr. ing. ION TĂNASE şi dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. IULIANA VARTIRES şi dr. NICOLAE D. TOTIR, ICECHIM, Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică.

electrod auxiliar s-a utilizat un electrod de platină spiralat cu suprafață activă mare, tip PT121 Tacussel, iar ca electrod de referință un electrod de calomel saturat tip K401 Radiometer. Toate măsurătorile au fost efectuate în condiții riguros controlate de temperatură la 25 ± 0,1 C. Îndepărtarea urmelor de oxigen din soluție s-a realizat prin barbotarea unui curent de argon purificat.

Substanțele utilizate pentru prepararea soluțiilor au fost de înaltă puritate, tip Aristar-BDH, iar apa folosită pentru prepararea soluțiilor și spălarea sticlăriei de lucru a fost tetradistilată, ultima distilare efectuîndu-se într-o instalație confecționată din cuarț.

Rezultate și discuții

În polarografia în curent alternativ sinusoidal, curentul polarografic care traversează celula polarografică de lucru este format dintr-o parte continuă, legată de potențialul de electrod în regim staționar prin relația $i = f(E)$, și o parte alternativă. Cu ajutorul unui filtru potrivit, se măsoară numai componenta alternativă, care, de fapt, este suma a două componente: componenta faradaică de electroliză i_f, și componenta capacitivă sau curentul de încărcare. Pentru un proces reversibil de electrod, expresiile matematice pentru cele două componente pot fi redate prin [8]:

$$i_f = \frac{n^2 F^2 A^2 C (\omega D)^{1/2} \Delta E}{4RT} \sin(\omega t + \pi/4) \qquad (1)$$

$$i_c^s = AC \Delta E \cos \omega t \qquad (2)$$

unde:

A este aria electrodului;
C — concentrația speciei electroactive;
ΔE — amplitudinea tensiunii alternative aplicate;
D — coeficientul de difuziune al speciei electroactive;
t_1 — timpul.

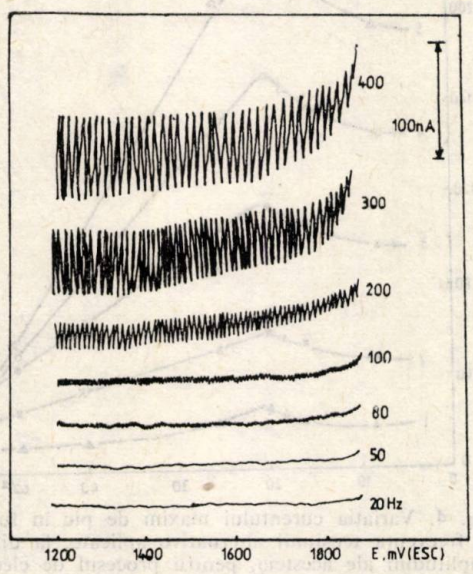


Fig. 1. Variația curentului capacitiv, datorat creșterii picăturilor de mercur, în funcție de frecvența tensiunii alternative suprapuse în KCl 0,1 mol. dm^{-3}; ΔE = =5 mV; $\varnothing = 0°$; viteza de baleiaj = 300 mV.$min.^{-1}$

Din relațiile (1) și (2) este evident faptul că parametrii de bază ai polarografiei în curent alternativ sinusoidal sînt frecvența și amplitudinea tensiunii alternative suprapuse, cît și unghiul fazei de detecție. Astfel, componenta capacitivă variază direct proporțional cu ω, deci cu frecvența ($\omega = 2\pi\nu$), pe cînd componenta faradaică doar cu $\omega^{1/2}$. Prin urmare, curentul capacitiv crește mai repede cu creșterea frecvenței decît curentul faradaic. Deși polarografia în curent alternativ sinusoidal la frecvențe înalte ar trebui să dea o creștere în sensibilitate prin creșterea curentului faradaic pe unitatea de concentrație, creșterea nefavorabilă a raportului dintre curentul capacitiv și curentul faradaic minimalizează acest avantaj, făcînd ca utilizarea frecvențelor înalte să nu realizeze o creștere semnificativă a sensibilității. Acest lucru este ilustrat în figurile 1 și 2, în care se prezintă modul de variație a curentului capacitiv în KCl 0,1 mol·dm^{-3} (figura 1) și a curentului faradaic și a celui capacitiv pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+} în KCl 0,1 mol·dm^{-3} (fig. 3).

Utilizarea unor frecvențe extrem de joase (sub 20 Hz), deși teoretic oferă un raport mai favorabil între curentul faradaic și curentul capacitiv, nu este convenabilă pentru aplicațiile analitice ale polarografiei în curent alternativ sinusoidal, datorită nivelului relativ ridicat al zgomotului de fond al aparaturii. Utilizarea polarografiei în curent alternativ sinusoidal la frecvențe joase, cuprinse în domeniul 20—100 Hz, fiind la fel de avantajoasă în condițiile unui raport dintre curentul faradaic și curentul capacitiv mai favorabil în comparație cu polarografia în curent alternativ la frecvențe înalte, are în plus avantajul că procesele de electrod considerate cu comportare cvasi-reversibilă pot fi măsurate în condiții controlate de difuziune sau chiar de reversibilitate.

Relațiile (1) și (2) arată, de asemenea, că atît curentul faradaic, cît și curentul capacitiv trebuie să varieze liniar cu amplitudinea tensiunii alternative suprapuse, E. În general, dependența liniară a curentului faradaic de amplitudinea tensiunii alternative suprapuse depinde de concentrația depolarizantului

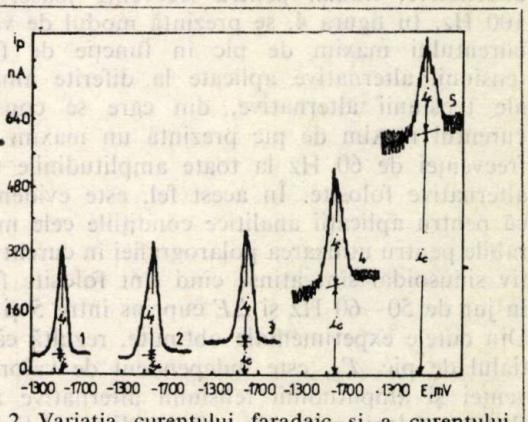


Fig. 2. Variația curentului faradaic și a curentului capacitiv, în funcție de frecvența tensiunii alternative suprapuse, pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+} în KCl 0,1 mol.dm^{-3}; $\Delta E = 5$ mV; $\varnothing = 0°$; $CMn^{2+} = 5.10^{-4}$ mol.dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV.$min.^{-1}$; (1) $\nu = 40$ Hz; (2) $\nu = 50$ Hz; (3) $\nu = 100$ Hz; (4) $\nu = 300$ Hz; (5) $\nu = 500$ Hz.

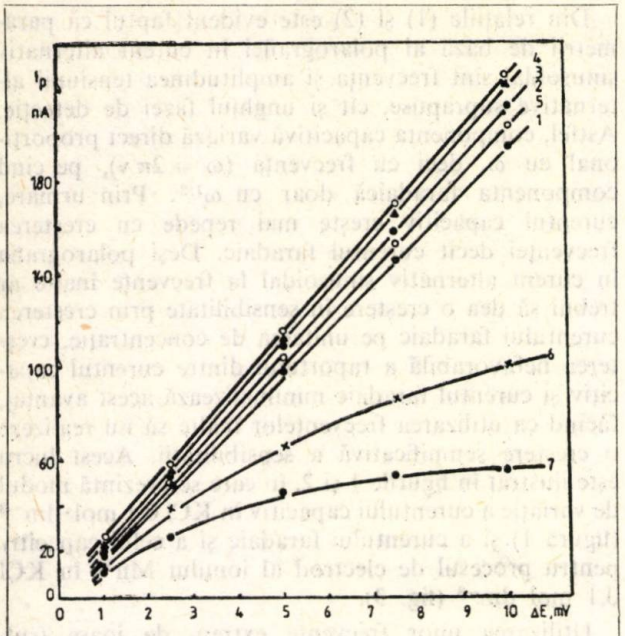


Fig. 3. Variaţia curentului maxim de pic, i_p, în funcţie de amplitudinea E, pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+} în KCl 0,1 mol.dm^{-3}; $\varnothing = 0°$; viteza de baleiaj = 300 mV.min.$^{-1}$; $C_{Mn^{2+}} = 5.10^{-1}$ mol.dm^{-3} (1) $\Delta E = 20$ Hz; (2) $\nu = 40$ Hz; (3) $\nu = 50$ Hz; (4) $\nu = 60$ Hz; (5) $\nu = 100$ Hz; (6) $\nu = 250$ Hz; (7) $\nu = 350$ Hz.

şi de frecvenţa tensiunii alternative aplicate. Astfel, pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+}, în domeniul concentraţiilor relativ mari, 10^{-4}—10^{-5} mol·dm^{-3}, dependenţa este liniară pînă la amplitudini de 14—15 mV, în timp ce la concentraţii mai scăzute, 10^{-6}—10^{-7}mol·dm^{-3} liniaritatea se menţine pînă la amplitudini de 25—30 mV. În figura 3, este redată reprezentarea grafică a curentului maxim de pic în funcţie de ΔE pentru procesul cvasi-reversibil de reducere a ionului Mn^{2+} în KCl 0,1 mol·dm^{-3}, la diferite frecvenţe ale tensiunii alternative suprapuse. Este evident faptul că există o dependenţă liniară între curentul maxim de pic şi amplitudinea tensiunii alternative, numai pentru frecvenţe joase, pînă la 100 Hz. În figura 4, se prezintă modul de variaţie a curentului maxim de pic în funcţie de frecvenţa tensiunii alternative aplicate la diferite amplitudini ale tensiunii alternative, din care se constată că curentul maxim de pic prezintă un maxim în jurul frecvenţei de 60 Hz la toate amplitudinile tensiunii alternative folosite. În acest fel, este evident faptul că pentru aplicaţii analitice condiţiile cele mai favorabile pentru utilizarea polarografiei în curent alternativ sinusoidal sînt atinse cînd sînt folosite frecvenţe în jur de 50—60 Hz şi ΔE cuprins între 5 şi 10 mV. Din datele experimentale obţinute, rezultă că potenţialul de pic, E_p, este independent de valorile frecvenţei şi amplitudinii tensiunii alternative aplicate. Pentru valori mici ale amplitudinii ($\Delta E < 5$mV), lărgimea picului la semiînălţime, de asemenea, este independentă de ΔE şi variaţia lui ΔE nu are o influenţă esenţială asupra procesului de electrod în curent alternativ sinusoidal, producînd doar o creştere apreciabilă a curentului faradaic. În ceea ce priveşte dependenţa curentului faradaic, a curentului capacitiv, cît şi a raportului acestor curenţi de amplitudinea tensiunii alternative, rezultă că aceştia prezintă aproximativ aceeaşi dependenţă. Din acest motiv, nu trebuie să existe, în principiu, un avantaj analitic particular în alegerea unei anumite valori a amplitudinii ΔE. Totuşi, utilizarea unor valori mici pentru ΔE conduce la curenţi faradaici mici pe unitatea de concentraţie şi o creştere considerabilă a nivelului zgomotului aparaturii în detectarea aceloraşi concentraţii. De aceea, este preferabilă alegerea valorilor mai înalte ale amplitudinii ΔE în aplicaţiile analitice ale polarografiei în curent alternativ sinusoidal pentru toate clasele de procese de electrod, mărimea lui ΔE fiind şi în funcţie de concentraţia depolarizantului de determinat.

În polarografia în curent alternativ sinusoidal, componenta curentului capacitiv este defazată cu 90° faţă de tensiunea alternativă aplicată. Spre deosebire de acesta, curentul faradaic posedă o relaţie de fază care depinde de natura procesului de electrod [9]. În particular, pentru un proces de electrod reversibil în curent alternativ sinusoidal, curentul faradaic este defazat cu 45° faţă de tensiunea alternativă aplicată. Pentru procesele cvasi-reversibile de electrod, unghiul de fază va fi apropiat de 45° la frecvenţe joase, unde sistemul se apropie de condiţii de reversibilitate controlate de difuzie, dar deviaţii semnificative de la aceasta se obţin la frecvenţe înalte, unde unghiul de fază va fi mai mic decît 45°. În figura 5, se prezintă grafic relaţia dintre curentul faradaic, curentul capacitiv şi frecvenţa alternativă aplicată, pentru un proces de electrod reversibil în curent alternativ sinusoidal. Rezultă că măsurătorile pot fi efectuate la 0° sau 180° faţă de tensiunea alternativă aplicată, cînd componenta curentului capacitiv

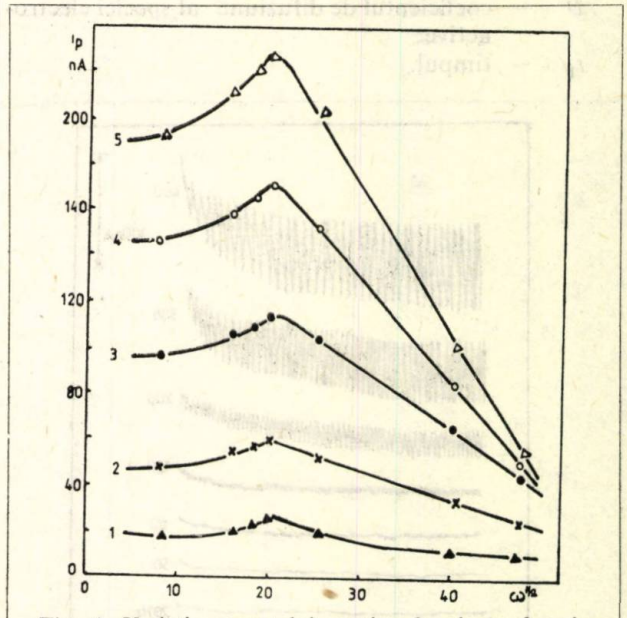


Fig. 4. Variaţia curentului maxim de pic în funcţie de frecvenţa tensiunii alternative aplicate, la diferite amplitudini ale acesteia, pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+}, în KCl 0,1 mol.dm^{-3}; $\varnothing = 0°$; $C_{Mn^{2+}} = 5.10^{-4}$ mol.dm^{-3}; (1) $\Delta E = 1$ mV; (2) $\Delta E = 2{,}5$ mV; (3) $\Delta E = 5$ mV; (4) $\Delta E = 7{,}5$ mV; (5) $\Delta E = 10$ mV.

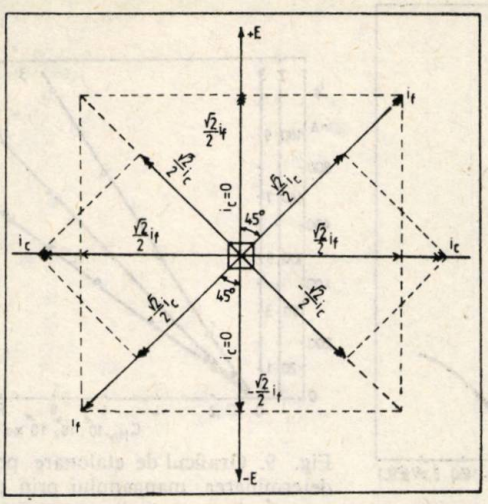


Fig. 5. Relația de fază între curentul faradaic, curentul capacitiv și tensiunea alternativă aplicată E.

este nulă, iar semnalul măsurat va fi $\pm\sqrt{2}/2 \cdot i_f$. Prin urmare, discriminarea curentului capacitiv este realizată utilizînd un detector sensibil de fază capabil să detecteze numai acea componentă a curentului alternativ ce corespunde unui anumit unghi de fază.

Avantajul teoretic și practic al utilizării polarografiei în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă, în raport cu cea convențională, este apreciabil în orice situație. În figura 6, se prezintă dependența curentului faradaic și a curentului capacitiv de valorile unghiului de fază, față de tensiunea alternativă aplicată, pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+} în KCl 0,1 mol·dm^{-3}. Se observă o comportare așteptată a curentului faradaic, dar atunci cînd $\varnothing$ este 90° sau 270°, curentul faradaic nu devine nul, așa cum rezultă din compunerea vectorială. Această anomalie este, de cele mai multe ori, rezultatul comportării neideale datorită căderii de tensiune iR.

Un alt parametru de care depinde valoarea curentului maxim de pic și forma polarogramei în curent alternativ îl constituie viteza de baleiaj catodic. În tabelul 1, sînt prezentate caracteristicile picurilor obținute pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+}, la o concentrație de $5 \cdot 10^{-4}$mol·dm^{-3}, în KCl 0,1 mol·dm^{-3}, la diferite viteze de baleiaj catodic, cuprinse în domeniul 0,75—6000 mV·min^{-1}. Din aceste date reiese că dacă viteza de baleiaj este scăzută, sub 300 mV·min^{-1}, aceasta nu are nici o influență asupra mărimii curenților maximi de pic și nici asupra formei curbelor polarografice. La valori mai mari decît 300 mV·min^{-1} se observă o scădere aproape liniară a curentului maxim de pic cu creșterea vitezei de baleiaj, și o lățire corespunzătoare a picurilor. De asemenea, cu creșterea vitezei de baleiaj catodic, se observă și o deplasare a potențialului de pic, E_p, către valori mai negative. Din cele prezentate reiese că pentru determinarea manganului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal la frecvențe joase, cel mai avantajos este să se folosească viteze de baleiaj catodic de 150 sau 300 mV·min^{-1}.

Din relația (1) rezultă că intensitatea curentului maxim de pic prezintă o dependență liniară de concentrația speciei electroactive. Cum însă concentrația speciei electroactive nu este singurul parametru de care depinde curentul maxim de pic, pentru întocmirea graficelor de etalonare, a fost necesar să se ia în considerare concluziile reieșite din studiul influenței parametrilor metodei asupra determinării cantitative a manganului, prezentat aici. Astfel, pentru determinarea manganului pe diferite domenii

Tabelul 1

INFLUENȚA VITEZEI DE BALEIAJ CATODIC ASUPRA CARACTERISTICILOR CURBELOR POLAROGRAFICE ÎN CURENT ALTERNATIV SINUSOIDAL ALE IONULUI Mn^{2+}
ÎN KCl 0,1 mol·dm^{-3}·$C_{Mn^{2+}} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3}; $\Delta E = 10$ mV; $\nu = 50$ Hz; $\varnothing = 0°$.

Nr. crt.	Viteza de baleiaj catodic, mV . min^{-1}	E_p, (VESC)	i_p, nA	$b_{1/2}$, mV
1	0,75	−1,536	520	62
2	75	−1,543	520	62
3	150	−1,544	520	62
4	300	−1,546	520	62
5	600	−1,560	508	65
6	1 500	−1,581	408	80
7	3 000	−1,590	322	105
8	6 000	−1,628	156	190

de concentrații în cei trei electroliți indiferenți aleși (KCl 0,1 mol·dm^{-3}; $NaClO_4$ 0,1 mol·dm^{-3} și CH_3COONa 0,1 mol·dm^{-3}) s-au ales condiții optime pentru fiecare domeniu de concentrații abordat, motiv pentru care dreptele de etalonare nu vor prezenta aceeași pantă pentru toate domeniile de concentrații abordate. În figurile 7—10, sînt prezentate exemple de polarograme în curent alternativ sinusoidal, la frecvențe joase, utilizate pentru întocmirea graficelor de etalonare, necesare determinării manganului în cei trei electroliți indiferenți, în domeniul de concentrații 10^{-4}—10^{-7} mol·dm^{-3}. Din aceste figuri, reiese faptul că, pentru toate cazurile considerate, s-a obținut o bună proporționalitate între curentul maxim de pic și concentrația manganului din soluție. Folosirea clorurii de potasiu drept electrolit indiferent pentru determinarea manganului prin

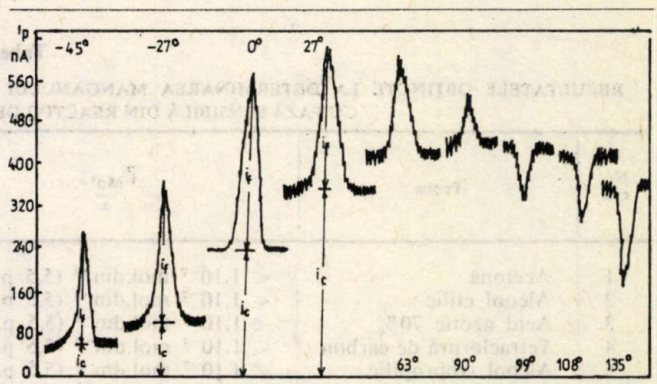


Fig. 6. Curentul faradaic și curenții capacitivi înregistrați la diferite unghiuri de fază față de tensiunea alternativă aplicată, pentru procesul de electrod al ionului Mn^{2+}, în KCl 0,1 mol.dm^{-3}; $\Delta E = 5$ mV; $\nu = 50$ Hz; $C_{Mn^{2+}} = 5.10^{-4}$ mol.dm^{-3}; viteza de baleiaj = 300 mV.min^{-1}.

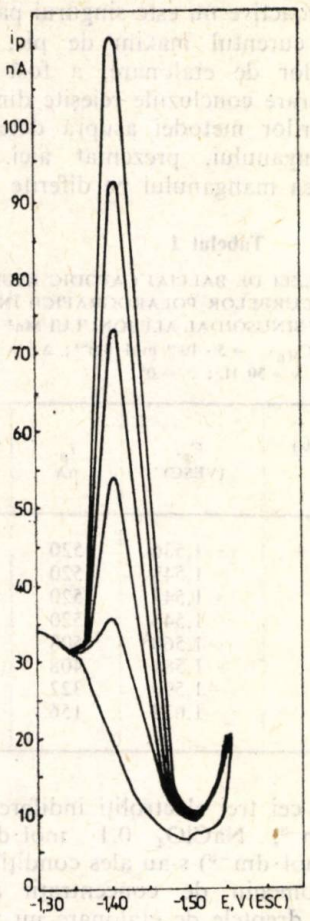


Fig. 7. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal obținute la determinarea manganului în domeniul $10^{-5} - 10^{-6}$ mol.dm^{-3}. Electrolit indiferent KCl 0,1 mol.dm^{-3}; $\Delta E = 15$ mV; $\nu = 50$ Hz; $\varnothing = 0°$ viteza de baleiaj = 300 mV.min.$^{-1}$.

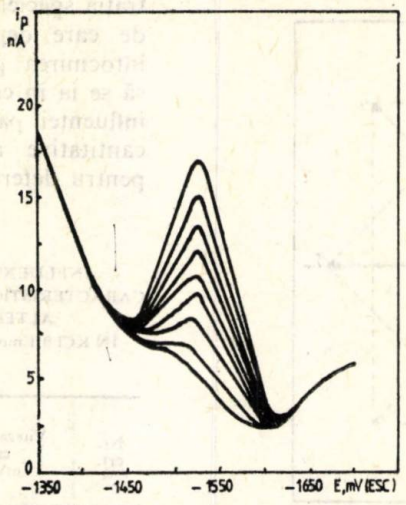


Fig. 8. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal obținute la determinarea manganului în domeniul $10^{-6} - 10^{-7}$ mol.dm^{-3}. Electrolit indiferent KCl 0,1 mol.dm^{-3}; $\Delta E = 20$ mV; $\nu = 50$ Hzl $\varnothing = 0°$; viteza de baleiaj = 300 mV.min.$^{-1}$

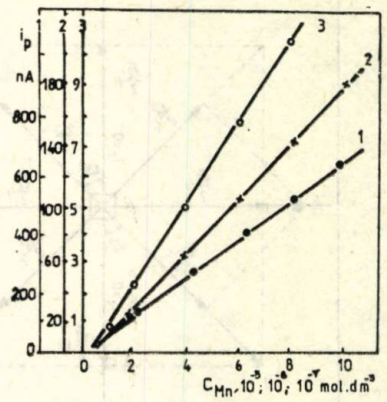


Fig. 9. Graficul de etalonare pentru determinarea manganului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, în KCl 0,1 mol.dm^{-3} ca electrolit indiferent, în domeniile de concentrații: (*1*) $1.10^{-4} - 10^{-5}$ mol.dm^{-3}; $\Delta E = 10$ mV; (*2*) $1.10^{-5} - 1.10^{-6}$ mol. dm^{-3}; $\Delta E = 15$ mV; (*3*) $1.10^{-6} - 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3}; $\Delta E = 20$ mV.

polarografie în curent alternativ sinusoidal a condus la obținerea unor rezultate mai bune, permițînd atingerea unei limite de detecție de $1 \cdot 10^{-7}$ mol·dm^{-3} ceea ce poate fi considerat un rezultat foarte bun pentru polarografia în curent alternativ sinusoidal, avînd în vedere că este vorba despre un proces cvasireversibil de electrod. Rezultate bune au fost obținute și în cazul folosirii acetatului de sodiu și percloratului de sodiu ca electroliți indiferenți, putîndu-se determina manganul în bune condiții în domeniul $10^{-4} - 10^{-6}$ mol·dm^{-3}, asigurînd o limită de detecție de $5 \cdot 10^{-7}$ mol·dm^{-3}.

Pentru verificarea selectivității metodei de determinare a manganului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, s-a studiat influența următorilor cationi: Cu^{2+}, Pb^{2+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+} și H^+, la rapoartele Mn^{2+}: cationi = 1 :1; 1 : 10; 1 : 100; 1 : 1000. Avîndu-se în vedere faptul că în polarografia în curent alternativ sinusoidal rezoluția este mult mai bună decît în polarografia clasică, deoarece picurile sînt mult mai bine separate decît palierele, și că curenții maximi de pic produși la reducerea diferiților cationi nefiind aditivi în polarografia în curent alternativ spre deosebire de polarografia clasică, metoda permite dozarea unui component în prezența altora mult mai ușor reducti-

Tabelul 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA MANGANULUI PRIN POLAROGRAFIE ÎN CURENT ALTERNATIV SINUSOIDAL CU FAZĂ SENSIBILĂ DIN REACTIVI DE UZ ELECTRONIC PRODUȘI ÎN ȚARĂ

Nr. crt.	Proba	$\overline{C}_{Mn^{2+}}$, $\overline{x}$	n	$S_{\overline{x}}$	C.V., %	Conținut maxim admis în: reactivi Aristar, BDH p.p.b.	Conținut maxim admis în: reactivi Selectipur Merck, p.p.b.
1	Acetonă	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	10
2	Alcool etilic	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	10
3	Acid azotic 70%	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	20
4	Tetraclorură de carbon	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	20
5	Alcool izopropilic	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	50
6	Tricloretilenă	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	10
7	Toluen	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	20
8	Acetat de etil	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	20
9	Alcool metilic	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	10
10	Clorură de metilen	$< 1.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (5,5 p.p.b.)	3	—	—	5	10
11	Acid acetic glacial	$2{,}19.10^{-7}$ mol.dm^{-3} (12,04 p.p.b.)	5	—	—	5	20

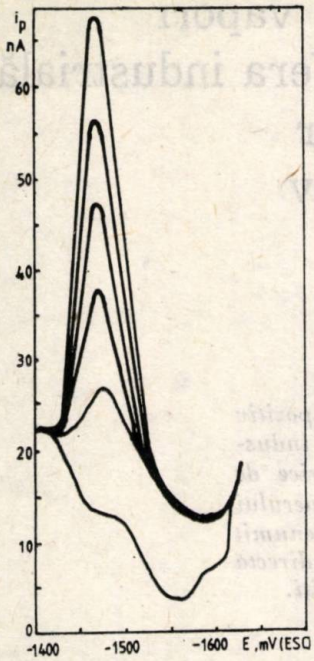


Fig. 10. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal pentru determinarea Mn^{2+}, în domeniul 10^{-5} — 10^{-6} mol.dm^{-3}. Electrolit indiferent CH_3COONa 0,1 mol. dm^{-3}; $\Delta E = 15$ mV; $\nu = 50$ Hz; $\varnothing = 0°$; viteza de baleiaj = 300 mV.min.$^{-1}$

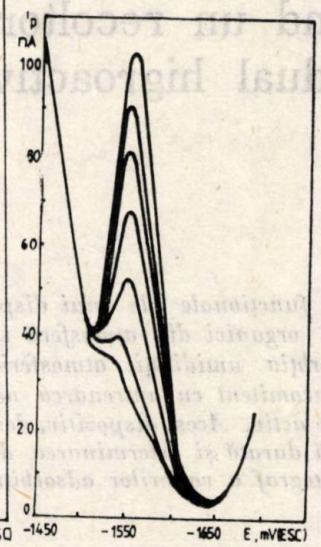


Fig. 11. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal pentru determinarea Mn^{2+}, în domeniul 10^{-5} — 10^{-6} mol.dm^{-3}. Electrolit indiferent $NaClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}; $\Delta E = 15$ mV; $\nu = 50$ Hz; $\varnothing = 0°$; viteza de de baleiaj = 300 mV.min.$^{-1}$

bili şi mai concentraţi, putîndu-se tolera, în general, un raport de concentraţii de 1 : 1000. Din datele experimentale obţinute, rezultă că pentru o concentraţie de $1 \cdot 10^{-6}$ mol·dm^{-3} Mn^{2+}, dintre cationii testaţi, produc interferenţe jenante numai H^+ şi Co^{2+} de la un raport de concentraţii mai mare decît 1 : 10. Interferenţa protonului poate fi evitată, lucrîndu-se la $pH > 5$, iar cea a Co^{2+} nu deranjează, deoarece reactivii de uz electronic testaţi posedă un conţinut de cobalt sub $1 \cdot 10^{-7}$ mol·dm^{-3} [10]. Ceilalţi cationi nu produc interferenţe, chiar la un raport de concentraţii de 1 : 1000, datorită potenţialului de pic foarte catodic al manganului faţă de potenţialele de pic ale majorităţii cationilor testaţi.

Rezultatele obţinute la determinarea manganului în cei trei electroliţi indiferenţi testaţi prin polarografie în curent alternativ sinusoidal la frecvenţe joase, dovedesc că este posibilă dozarea acestui element cu o selectivitate şi sensibilitate foarte bune din reactivii de uz electronic.

Metoda a fost aplicată pentru determinarea manganului dintr-un număr de reactivi de uz electronic produşi de Întreprinderea Chimică-Dudeşti. Rezultatele obţinute privind determinarea manganului din aceşti reactivi, precum şi rezultatele calculului statistic, sînt prezentate în tabelul 2. Din cei 11 reactivi testaţi, în 10, conţinutul de mangan este sub limita de detecţie a metodei, $< 1 \cdot 10^{-7}$ mol·dm^{-3} (0.0055 p.p.m.), fiind sub limita maximă admisă de standardele pentru reactivii de uz electronic din import.

Bibliografie

1. TEMMERMAN, E. şi VERBEEK, F., Anal. Chim. Acta, 50, 1970, p 505.
2. BULDINI, P. L., Analyst, 102, 1977, p. 102.
3. BULDINI, P. L., FERI şi DONATELA, Mikrochimica Acta, 1, 1980, p. 423.
4. KNOX, S. şi TURNER, R. D., Estaurine Coastal Mar. Sci., 10, 1980, p. 317.
5. STURROK, P. E., CARTER, R., CRC Crit. Reviews in Anal. Chem., iulie, 1975, p. 201.
6. BREYER, B. şi HACOBIAN, S., Australian J. Sci. Res., A4, 1951, p. 604.
7. TĂNASE, I., VARTIRES, I., TOTIR, N. D. şi LUCA C., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 2, 1985, p. 157
8. BOND, A. M.,,,Modern Polarographic Methods in Analitical Chemistry" Marcel Dekker, New York, Basel, 1980, p. 294, 300.
9. SMITH, D. E., ,,Electroanalytical Chemistry", vol. I, ed. Bard, A.J., Marcel Dekker, New York, 1966, p. 23.
10. VARTIRES, I., TĂNASE, I. şi TOTIR, N. D., Rev. Roumaine Chim., 28, 1983, p. 275.

Intrat în redacţie: 6.X.1983

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ASCORBATULUI DE SODIU DE PURITATE AVANSATĂ

Brevet R.S.R. Nr. 70040

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a ascorbatului de sodiu de puritate avansată, prin reacţionarea acidului ascorbic cu bicarbonat de sodiu.

Prin procedeul conform invenţiei, acidul ascorbic se neutralizează cu bicarbonat de sodiu în mediu apos, la temperatura de 40°C, apoi se precipită cu alcool etilic cald, în proporţie de 4—7/1 în volume faţă de apă.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— folosirea unor solvenţi uşor accesibili şi uşor recuperabili;

— tehnologie de lucru simplă;

— obţinerea unui produs stabil, de puritate ridicată, chiar în condiţiile utilizării de materii prime de calitate tehnică;

— randamente ridicate (circa 94%).

Dosar nr. 94294
Data înregistrării: 08.06.1978
Data publicării: 30.10.1983
Int. Cl.^{3}: C07D307/62
Titular: Întreprinderea de Medicamente, Bucureşti

PRODUS MEDICAMENTOS CU ACŢIUNE BIOENERGIZANTĂ „PIRIVIN"

Brevet R.S.R. Nr. 80929

Invenţia se referă la un produs medicamentos cu acţiune bioenergizantă asupra sistemului nervos, folosit în cazul eforturilor cu solicitare mare neuropsihică.

Produsul conform invenţiei, condiţionat sub formă de capsule, comprimate sau drajeuri conţine 100—200 mg piritinol, 5—10 mg vincamină şi 10—25 mg clorhidrat de piridoxină.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— lărgeşte gama sortimentelor de medicamente cu acţiune bioenergizantă;

— simplifică administrarea prin asocierea într-o singură unitate dozată a piritinolului, vincaminei şi piridoxinei;

— substanţele active ca şi adjuvanţii sînt uşor de procurat.

Dosar nr. 102763
Data înregistrării: 04.12.1980
Data publicării: 30.11.1982
Int. Cl.^{3}: A 61 K 31/00
Titular: Întreprinderea de medicamente, Bucureşti

ROMANO CIUPE
EMIL FĂGĂRĂŞAN
LEONTIN POP

Determinarea unor vapori organici din atmosfera industrială utilizînd un recoltor individual higroactiv

C.Z.: 543.8

Se prezintă caracteristicile tehnice şi funcţionale ale unui dispozitiv pentru recoltarea probelor de vapori organici din atmosferă industrială. Aceasta se bazează pe absorbţia umidităţii atmosferice de către P_2O_3 în amestec cu Al_2O_3 concomitent cu antrenarea aerului printr-un cartuş adsorbant cu cărbune activ. Acest dispozitiv, denumit higroactiv, permite recoltări de lungă durată şi determinarea directă prin desorbţie termică în gaz cromatograf a vaporilor adsorbiţi.

Technical and functional caracteristics of an industrial organic air vaporous sampling device are presented. The sampling is based on the air humidity absorbtion on the P_2O_5 and Al_2O_3 mixture with a simultaneous air passing through on active carbon tube. This device named hygroactive allows a long-time sampling and a direct thermal descorption of the samples into the as chromatograph.

Описываются технические и функциональные характеристики приспособления для отбора проб органических паров из промышленного воздуха. Оно основано на абсорбции воздушной влаги смесью P_2O_5 с Al_2O_3 одновременно с увлечением воздуха через адсорбирующий патрон с активным углем. Это приспособление, названное гигроактивным, позволяет долгосрочные отборы и прямое определение термической десорбцией адсорбированных паров в газхроматографе.

Pentru caracterizarea riguroasă a gradului de impurificare a zonelor de muncă, reglementat prin norme republicane, se prevede efectuarea determinărilor respective de-a lungul întregului proces de producţie (fază sau moment reprezentativ).

În acest scop, tendinţa în construcţia dispozitivelor de recoltare a probelor de aer este să acţioneze în tot timpul cît muncitorul este expus, fiind în prezent realizat sub forma recoltoarelor individuale de lungă durată [1—4].

Atît dispozitivele de prelevare a probelor de lungă, cît şi cele de scurtă durată implică actualmente aproape în exclusivitate utilizarea adsorbţiei pe cărbune activ [5], Porapak, Tenax sau Chromosorb [6—8, 10].

Recoltoarele individuale, cu acţiune de lungă durată, se realizează sub formă „activă", respectiv cu micropompe cu acţionare electrică sau „pasivă", prin difuziunea directă a vaporilor organici spre stratul adsorbant dispus în casete la purtător. Aceste recoltoare, denumite „dose badge", au fost descrise pentru prima dată de Palmes şi Gunnison [9] şi comercializate de diferite firme (Abcor, Dupont, 3M etc.). Tot din categoria recoltoarelor individuale pasive fac parte şi cele bazate pe permeabilitatea gazelor printr-o membrană de cauciuc siliconic [11] şi pe difuziune combinată cu permeabilitate [12]. Acestea din urmă, prin construcţia sub formă tubulară, permit automatizarea desorbţiei direct termic, printr-un dispozitiv (*10*) (*13*), în sistemul analitic, respectiv gaz-cromatograf. Recoltorul individual prezentat în această lucrare utilizează, de asemenea, un cartuş adsorbant (*CA*), integrabil direct în sistemul analitic creat în acest scop, prezentat în lucrări anterioare [6, 15].

În vederea integrării în sistemul de determinare a unor noxe volatile, în cadrul laboratorului de medicina muncii din Institutul de Igienă, Cluj-Napoca, s-a creat un recoltor individual, ale cărui avantaje apar mai pregnant din prezentarea acestui sistem în figura 1. Componentele respective sînt interdependente şi au fost adaptate la un gaz-cromatograf Carlo Erba, modele GD-ACI, Fractovap, dar pot fi adaptate la oricare alte analizoare.

Făcînd parte din categoria dispozitivelor de recoltare de lungă durată, recoltorul higroactiv se caracterizează prin aceea că aerul de aspirat este antrenat, prin cartuşul adsorbant (*CA*), datorită absorbţiei umidităţii atmosferice, într-o casetă ce conţine o substanţă higroscopică (P_2O_5) şi care este legată etanş de *CA*. Astfel, recoltorul are caracteristicile unuia din categoria „active" şi robusteţea în exploa-

Dr. ROMANO CIUPE, Institutul de Igienă şi Sănătate Publică—Cluj-Napoca
Dr. EMIL FĂGĂRĂŞAN şi dr. LEONTIN POP, Institutul de Medicină şi Farmacie Cluj-Napoca.

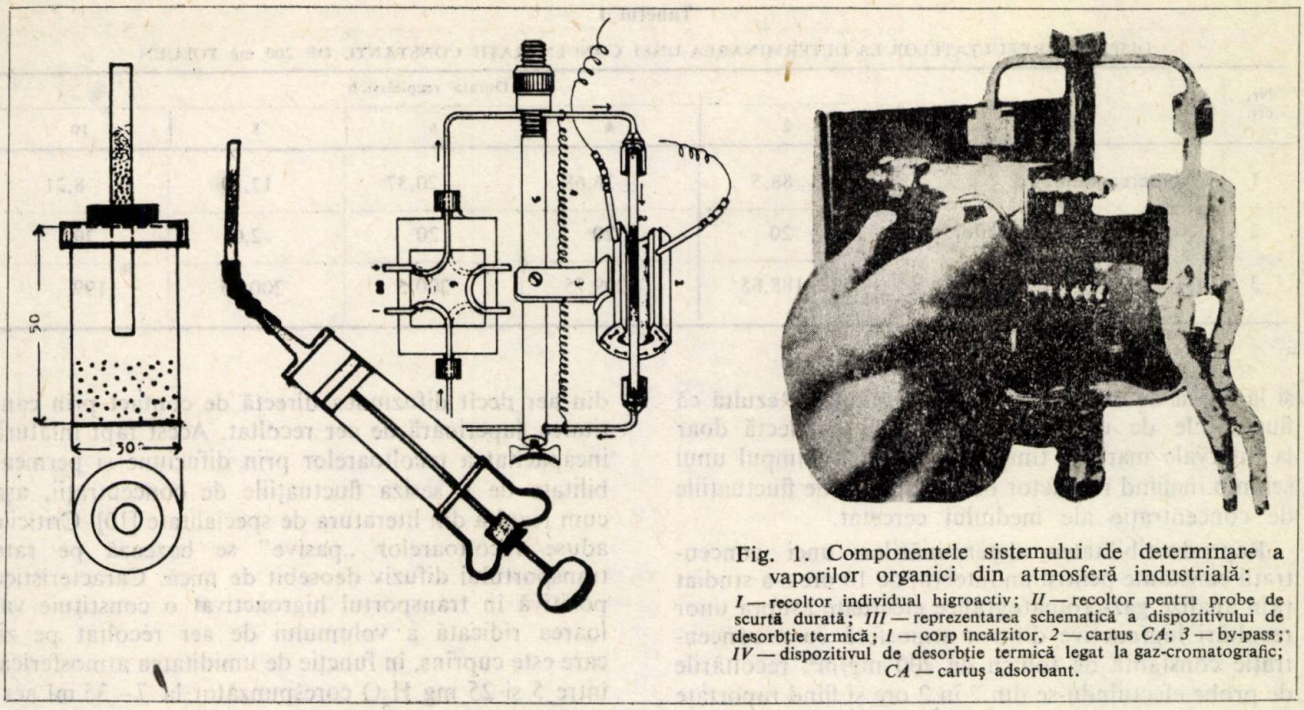


Fig. 1. Componentele sistemului de determinare a vaporilor organici din atmosferă industrială:
I — recoltor individual higroactiv; *II* — recoltor pentru probe de scurtă durată; *III* — reprezentarea schematică a dispozitivului de desorbție termică; *1* — corp încălzitor, *2* — cartus *CA*; *3* — by-pass; *IV* — dispozitivul de desorbție termică legat la gaz-cromatografic; *CA* — cartuș adsorbant.

tare și economicitatea unuia „pasiv". Prin aceasta, dispozitivele necesare sistemului de recoltare se realizează prin componente originale, avînd ca scop facilizarea investigațiilor prin gaz-cromatograf ale condițiilor de muncă în diferite industrii: chimică, a lemnului, petrochimică etc.

Partea experimentală

Recoltorul folosit se compune dintr-o incintă din material plastic cu capac (casetă), conținînd P_2O_5-(Merk) într-un amestec în proporție de 1 : 1 cu oxid de aluminiu 40—100 mesh (Carlo-Erba), realizîndu-se astfel un amestec de tip Granusic—Baker. La această incintă s-a atașat, printr-o mufă de cauciuc, cartușul adsorbant ale cărui caracteristici au fost prezentate într-o lucrare anterioară [6]. În cazul utilizării recoltorului higroactiv, cartușul adsorbant va conține adsorbanți nepolari, respectiv cărbune activ. Dimensiunile recoltorului sînt redate în figură.

Funcționarea recoltorului se bazează pe crearea unei presiuni negative în interiorul incintei, care determină trecerea aerului din exterior prin cartuș, peste cărbunele activ, în vederea unei permanente reechilibrări a presiunilor dintre exterior și interior. În final, volumul aerului „recoltat" reprezintă echivalentul cantității de vapori de apă absorbiți pe amestecul higroscopic. Conform ecuației generale a gazelor, se poate determina cantitatea de aer astfel:

$$pV = RT$$

$$pV = nRT$$

unde:

R este constanta generală a gazelor;
T — temperatura absolută, $T = t^0 + 273$;
p — presiunea atmosferică exprimată, at

$$n = \frac{g}{18}$$

unde:

g este greutatea vaporilor de apă absorbiți, g;
$R = 0{,}082$

$$V = \frac{gRT}{18\,p} \quad \frac{g \cdot 0{,}082(273+t)}{18\,p} = \frac{g(273+t)}{p} \cdot 0{,}0045,\ \text{L}$$

în condițiile de $t = 0°C$, $p = 760$ mm Hg $= 1$ at, ecuația devine

$$V = g\ (273) \cdot 0{,}0045 = 1{,}228\ \text{g}$$

deci:

$$V(L) = 1{,}228\ g,\ \text{g};$$

$$V = 1{,}228 \cdot g,\ \text{L}$$

g se determină prin cîntărirea recoltorului înainte și după recoltare.

Parametrii gaz-cromatografici:

— Aparat: Carlo Erba, model GD—ACI și Carlo Erba, model FRACTOVAP 2450.

— Dectector cu ionizare în flacără (FID).
— Coloana din oțel cu lungimea de 5 m, avînd diametrul interior de 5 mm și cel exterior de 6 mm.
— Faza staționară 10% SP-100 dispus pe Chromosorb W-AW, DMCS, 100—200 mesh.

S-a experimentat adsorbția de toluen pe *CA* în atmosfera industrială cu umiditate naturală, la un loc de muncă unde se utilizează toluen, obținîndu-se curbele din figura 2.

Se observă fluctuații, mai ales, în curba reprezentînd 3 zile de recoltare, cu determinare de 2 ori pe zi într-un interval de 8 ore. Fluctuații mai mici apar la reprezentarea pentru 8 ore, cu cîntărire orară,

Tabelul 1

DISPERSIA REZULTATELOR LA DETERMINAREA UNEI CONCENTRAȚII CONSTANTE DE 200 mg TOLUEN

Nr. crt.		Durata recoltării, h				
		2	4	6	8	10
1	Abaterea-standard	±88,5	±36,68	±20,57	12,29	8,21
2	Numărul determinărilor	20	20	20	2,0	20
3	Media	188,65	209,75	200,5	200,25	199

și la aceea de 60 zile, cu cîntărire zilnică. Rezultă că fluctuațiile de umiditate atmosferică se reflectă doar la intervale mari de timp, în general în timpul unui schimb, nefiind un factor de eroare față de fluctuațiile de concentrație ale mediului cercetat.

Reproductibilitatea determinărilor unei concentrații constante pentru un interval de 10 ore s-a studiat prin analize gaz-cromatografice efectuate asupra unor recoltări higroactive dintr-o atmosferă cu o concentrație constantă de toluen de 200 mg/m³, recoltările de probe efectuîndu-se din 2 în 2 ore și fiind raportate la 8 ore de recoltare. S-au reprezentat grafic abaterile-standard în cazul unui număr de 20 de probe pentru fiecare timp studiat din 2 în 2 ore (fig. 3).

Din aceste determinări rezultă că utilizarea recoltorului higroactiv se situează în limite acceptabile ale dispersiei rezultatelor după cel puțin 6 ore de funcționare (tabelul 1).

Studiile efectuate asupra dinamicii de adsorbție a umidității de către amestecul P_2O_5 și oxid de aluminiu au demonstrat dependența de umiditate atmosferică a cantității zilnice adsorbite.

Interpretarea rezultatelor

Utilizarea absorbției de umiditate atmosferică pentru a dinamiza cantitatea de aer recoltată în *CA* generează o adsorbție mai mare de componente volatile din aer decît difuziunea directă de contact prin cantitatea superioară de aer recoltat. Acest fapt înlătură incapacitatea recoltoarelor prin difuziune și permeabilitate de a sesiza fluctuațiile de concentrații, așa cum rezultă din literatura de specialitate [10]. Criticile aduse recoltoarelor „pasive" se bazează pe rata transportului difuziv deosebit de mică. Caracteristica pozitivă în transportul higroactivat o constituie valoarea ridicată a volumului de aer recoltat pe zi, care este cuprins, în funcție de umiditatea atmosferică, între 5 și 25 mg H_2O corespunzător la 7—35 ml aer; recoltorul higroactiv fiind capabil să „sesiseze" variațiile de concentrații în timpul producției, de asemenea, unghiul de înclinare a lui nu mai are influența pe care o are în cazul recoltoarelor difuzive pasive asupra ratei de adsorbție.

Modul de construcție a *CA* permite utilizarea recoltorului și a dispozitivului de desorbție directă creat în acest scop. Acest lucru oferă avantajele unui transfer direct al probei recoltate în analizor, respectiv în gaz-cromatograf.

Avantajele și dezavantajele desorbției termice directe, comparativ cu desorbția prin solvent (CS_2), utilizată, de asemenea, pe scară largă, deschid perspectivele unei generalizări a tehnicii de recoltare și desorbție termică directă fiind incomparabil mai ieftină și mai simplă, după cum reiese din calculele de rentabilitate efectuate în acest scop [16].

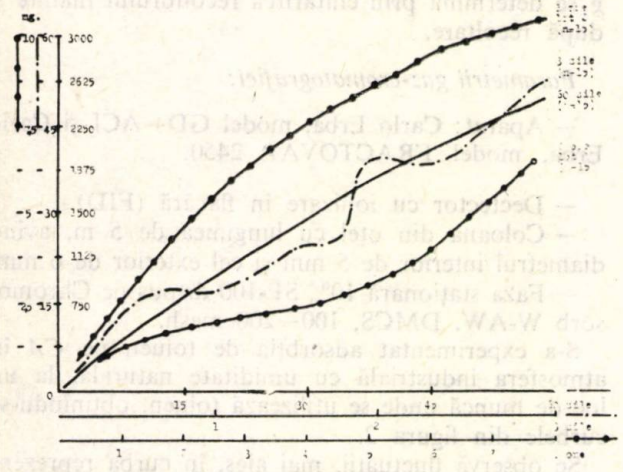


Fig. 2. Reprezentarea determinărilor de toluen din atmosferă industrială la recoltări cu o durată de 8 ore, 3 zile, 60 zile.

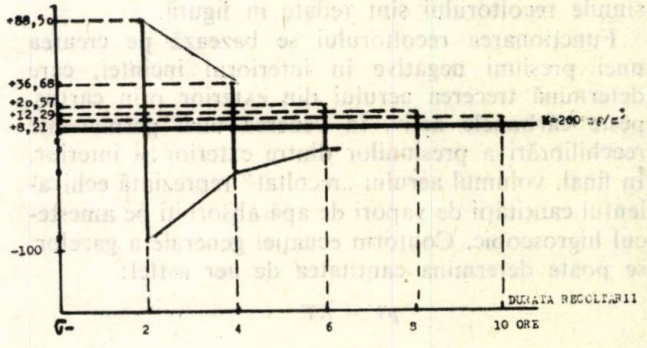


Fig. 3. Dispersia rezultatelor determinărilor unei concentrații constante de 200 mg/m³ utilizînd recoltorul higroactiv.

Concluzii

S-a prezentat un dispozitiv pentru recoltarea vaporilor organici din atmosferă industrială, de lungă durată.

Dispozitivul, denumit recoltor individual higroactiv constituie o piesă componentă a sistemului de determinare a vaporilor organici din aer. Recoltorul individual higroactiv posedă caracteristicile de recoltare ale unui recoltor dinamic şi robusteţea, respectiv, simplitatea unui recoltor pasiv.

Recoltările efectuate în automobile cu utilizarea combustiei mixte benzină-metanol au pus în evidenţă caracteristicile şi utilitatea unui astfel de recoltor.

Bibliografie

1. * * * E.P.A. National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards; Fed. Regist. 36, 1971, p. 8186.
2. * * * Intersocity Committee Methods of Air Sompling and Analysis, 2 nd Ed. American Public Health Assoc. Washington DC 1977.
3. * * * NIOSH Manual of Analytical Methods 2 nd Ed. US. Deptm of Health, Ed. and Welfare, Washington DC Publ. No DHEW 77—157, 4, 1978, p. 78.
4. SALTMAN, B. E. Assoc. off. Anal. Chem. 62, nr. 2, 1979 p. 214.
5. * * * Bull. technic Supelco Inc. 769 A.
6. CIUPE, R. Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 6, 1981, p. 584.
7. CIUPE, R., FĂGĂRASAN, E., POP, L. Rev. Chim. (Bucureşti), 28, nr. 6, 1977, p. 575.
8. COKER, D. T. Int. Environm. and Safety ISSNO 141—4836, Jun 1981, p. 13.
9. PALMES, E. D. şi CUNNSON, A. F., Amer. Ind. Hyg Assoc. J. 34, 1973, p. 78.
10. SAUNDERS, K. J. Int. Environm and Safety ISSNO 141—4836, Aug. 1981, p. 115
11. REISZNER, K. D. şi WEST, P. W. Environm Sci., Teachnol., 7, 1973, p. 526.
12. BROWN, R. H., CHALTON, J, SANNDERS. Amer. Ind Hyg. Assoc J, 36, 1975, p. 125
13. * * * Perkin Elmer Diffusive Monitor P-E Lid. Beacodsfield, Burks. UK.
14. DOBBS, R. A. şi COHEN, J. M. Carbon adsorbtion isotherms toxic organics Publ Epa — 600/8—80—023, April, 1980, p. 14.
15. CIUPE, R. şi BUD, T. Brevet R.S.R. Nr. 71965, 1977.
16. HURRELL, R. A. Int. Environm and Safety ISSN, 141—4836, Iune 1981, p. 18.

Intrat în redacţie: 21.X.1983

recenzii

S. D. RAZUMOVSKII, S. K. RAKOVSKI, D. M. SHOPOV, G. E. ZAIKOV: **Ozonul şi reacţiile lui cu compuşi organici.** Ed. Academiei de Ştiinţe Bulgare, Sofia, 1983, 287 pag.

Scopul acestei cărţi este de a prezenta cele mai obişnuite metode de lucru referitoare la utilizarea ozonului, precum şi de a descrie principalele tipuri de reacţii ale ozonului cu diferiţi compuşi. Sînt discutate din punct de vedere cinetic reacţiile ozonului cu compuşi organici de bază, relevînd similarităţile şi diferenţele dintre diferite clase. Lucrarea prezintă reguli empirice privind unele relaţii între structura şi reactivitatea compuşilor din diferite clase. Sînt expuse unele relaţii între investigaţiile fundamentale şi rezultatele obţinute în practică.

Problemele tratate în lucrare sînt organizate şi expuse în 8 capitole. Cele 8 capitole sînt precedate de o introducere în care autorii fundamentează necesitatea şi actualitatea problemelor tratate în lucrare.

În capitolul 1 autorii prezintă proprietăţile fizico-chimice ale ozonului, metodele de preparare şi analiză, precum şi toxicitatea acestuia. Sînt prezentate constantele fizice principale ce caracterizează molecula de ozon ca şi metodele de separare a oxigenului. Se sugerează o nouă metodă pentru analiza ozonului şi se arată posibilităţile de utilizare a metodelor spectrale pentru analiză. La sfîrşitul capitolului autorii sugerează o aparatură pentru analiza foarte sensibilă a concentraţiilor mici de ozon (10^{-8}mol/l de ozon în mostre de gaz).

În cel de-al doilea capitol sînt tratate probleme legate de posibilităţile metodelor de lucru de a furniza date experimentale corecte. Sînt discutate în detaliu condiţiile în care are loc reacţia ozonului cu olefinele folosind metoda barbotării. Autorii au examinat de asemenea metoda „stop-flow", cu scopul aplicării acesteia pentru studiul cineticii reacţiilor cu ozon.

Capitolul al 3-lea tratează cinetica şi mecanismul reacţiilor ozonului cu olefinele. Mecanismul sugerat pentru interpretarea desfăşurării acestor reacţii pune accentul pe influenţa sterochimică a formării ozonidei în funcţie de substituenţii dublei legături.

Autorii lucrării au dezvoltat mecanismul reacţiilor ozonului cu olefinele şi au aplicat apoi în studiile lor tratarea cinetică a reacţiei, ceea ce a dus la o mai profundă înţelegere a reacţiei.

Au fost obţinute numeroase constante elementare ale reacţiilor ozonului cu diferite olefine şi s-a stabilit o relaţie de dependenţă de tip Hammet. Se acordă atenţie stadiilor intermediare în interacţiunea ozonului cu dubla legătură C = C.

În cel de al 4-lea capitol autorii prezintă cinetica şi mecanismul reacţiilor ozonului cu sisteme aromatice.

Capitolul este foarte important deoarece este strîns asociat cu problemele de protecţie a mediului înconjurător şi de obţinere a unor compuşi valoroşi, conţinînd oxigen. Sînt discutate reacţiile în care este atacat nucleul aromatic, comparativ cu acelea în care atacul principal are loc în catena laterală.

În capitolul al 5-lea se discută în detaliu cinetica şi mecanismul interacţiunii ozonului cu hidrocarburi saturate. Se relevă contribuţia semnificativă a autorilor la elucidarea stadiilor intermediare ale acestor reacţii pe baza ozonolizei ciclohexanului, şi *n*-decanului etc.

Rezultatele cinetice obţinute în fază gazoasă sînt comparate cu acelea în fază lichidă.

Capitolul al 6-lea prezintă mecanismul reacţiilor ozonului cu fenoli. Este prezentată oxidarea fenolului cu ozon în mediu apos şi în mediu de solvent CCl_4. Sînt stabilite stadiile intermediare ale reacţiei şi măsurate constantele de viteză ale unora dintre acestea.

S-a studiat variaţia constantei de viteză a reacţiei ozonului cu fenoli în funcţie de structura fenolilor şi se trag concluzii referitoare la eficacitatea fenolilor ca antiozonanţi şi antioxidanţi. Este relevată problema folosirii ozonului pentru purificarea apelor reziduale industriale de derivaţi fenolici.

Cel de al 7-lea capitol tratează acţiunea ozonului asupra polimerilor. S-a constatat că ozonul este responsabil pentru distrucţia polimerilor dienici şi este descrisă cinetica şi mecanismul acestui proces. Efectul distructiv al ozonului este deosebit de puternic, atunci cînd polimerii sînt supuşi stress-ului mecanic. Ozonul acţionează asupra polimerilor saturaţi în două moduri: prin formarea unor produşi moleculari cu descreşterea greutăţii moleculare şi prin iniţierea unor reacţii radicalice, de oxidare şi de distrucţie.

Ultimul capitol prezintă reacţiile ozonului cu amine primare, secundare şi terţiare. Aceste produse reprezintă tipurile principale de compuşi utilizaţi ca mijloc de protecţie în polimeri. Elucidarea cineticii şi mecanismului acestor reacţii conduce la descoperirea de noi compuşi cu proprietăţi antiozonante puternice. În cadrul acestor studii adiţionale au fost examinaţi tiocompuşi (tiocarbonaţii, tiosemicarbazidele) şi s-au obţinut date privind cinetica şi mecanismul interacţiunii lor cu ozonul.

Cartea este prezentată într-o formă accesibilă şi clară şi poate fi utilă tuturor chimiştilor şi specialiştilor preocupaţi de aspecte teoretice şi practice în domeniul chimiei şi tehnologiei ozonului.

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC)

Secția de chimie anorganică

Comisia pentru greutăți atomice și abundențe izotopice (II,1)

GREUTĂȚI ATOMICE ALE ELEMENTELOR 1983

În timpul celei de-a XXXII-a Adunări generale a Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) ce a avut loc la Lyngby în Danemarca (19—22 august 1983), Comisia pentru greutăți atomice și abundențe izotopice, sub președinția Dr. N. E. Holden și-a prezentat raportul de activitate privind stabilirea noilor greutăți atomice ale elementelor la care au intervenit modificări. Tabelul definitiv cu greutățile atomice standard ale elementelor 1983, stabilit conform metodologiei IUPAC se editează în ordine alfabetică și în ordinea numărului atomic.

*

Pentru a evita confuziile ce pot lua naștere la utilizarea în mod arbitrar de către fizicieni și chimiști a definițiilor „*greutate atomică*" și „*masă atomică relativă*", în timpul celei de-a XXX-a Adunări generale a IUPAC (Davos-Elveția, 3—6 septembrie 1979), Comisia pentru greutăți atomice sub președinția prof. E. Roth, a stabilit următoarea terminologie:

Greutatea atomică a unui element (masa atomică relativă medie) dintr-o sursă specificată este „Raportul dintre masa medie pe atom a elementului respectiv și 1/12 din masa unui atom de ^{12}C".

Explicații privind definiția:

1 — Pot fi stabilite greutăți atomice pentru orice eșantion terestru sau extraterestru (informații privind compoziția izotopică a materialelor extraterestre pot fi obținute prin spectrometria de mase a materialelor meteoritice și lunare, din probele recoltate în spațiul extraterestru, din observațiile astronomice și din analiza razelor cosmice).

2 — Greutățile atomice sînt evaluate pentru atomi în starea lor electronică și nucleară fundamentală.

3 — „Masa medie pe atom" dintr-o sursă specificată, este masa totală a elementului împărțită la numărul total de atomi ai acelui element.

4 — Tabelele datate ale Greutăților Atomice Standard publicate de către Comisie, se referă la datele cunoscute cu cea mai mare precizie și exactitate asupra elementelor din sursele terestriale naturale. [*Pure & Applied Chemistry*, 52, 2349 (1980)].

*

Subcomitetul pentru evaluarea compoziției izotopice a elementelor (SAIC) din cadrul comisiei a continuat să evalueze datele publicate privind greutățile atomice și compozițiile izotopice, element cu element. În urma acestei cercetări exhaustive, valorile recomandate pentru greutățile atomice standard $A_r(E)$ pentru o serie de elemente au fost modificate odată cu observațiile la tabele. Comisia a hotărît la Louvain (Belgia) în 1981 [1] de a nu restrînge domeniul de încredere al greutăților atomice la ± 1 sau ± 3. Acesta poate varia acum între ± 1 și ± 9.

*

Metoda de tabelare a elementelor avînd izotopi instabili în tabelul greutăților atomice standard a fost modificată în raportul comisiei pe 1983. Această modificare este făcută în mod intenționat pentru a ne acomoda cu faptul că elementele radioactive (cu excepția toriului și a uraniului) nu au o singură compoziție izotopică naturală din care să se poată calcula o greutate atomică avînd cel puțin cinci sau mai multe cifre exacte, fără a cunoaște anterior proba studiată; astfel conceptul de greutate atomică standard pentru aceste elemente are un înțeles mai restrîns. Nu există nici un acord general pe baza căruia să se stabilească care dintre izotopii elementelor radioactive este mai „important". Ca urmare a acestui fapt, tabelul greutăților atomice standard 1983 cuprinde elementele radioactive care nu au izotopi stabili, dar nu se indică greutăți atomice pentru ele. Toriul și uraniul constituie o excepție de la această regulă. Toriul are o compoziție bine definită (mononuclidă) în mineralele normale, cu foarte rare excepții. Pe de altă parte, uraniul este singurul element cu izotopi instabili, care are o compoziție terestrială caracteristică datorită unor izotopi cu timp de înjumătățire foarte lung așa încît poate fi dată o greutate atomică standard reproductibilă pentru specimenele naturale.

*

Greutățile atomice ale multor elemente nu sînt invariabile și depind de originea și tratamentul materiei prime utilizate. Observațiile din tabel indică modul în care pot varia proprietățile elementelor. Valorile din tabel pentru $A_r(E)$ se referă la elemente așa cum există ele în sursele terestriale. Domeniul de încredere pentru valorile prezentate este de ± 1 pentru ultima cifră, în afara valorilor pentru care sînt indicate alte cifre.

Tabelul 1

GREUTĂȚI ATOMICE STANDARD 1983
(FAȚĂ DE A_r (^{12}C) = 12)
ÎN ORDINE ALFABETICĂ ÎN LIMBA ROMÂNĂ

Denumire	Simbol	Număr atomic	Greutate atomică	Observații
Actiniu*	Ac	89		A
Aluminiu	Al	13	26,98154	
Americiu*	Am	95		A
Argint	Ag	47	107,8682±3	g
Argon	Ar	18	39,948	g r
Arsen	As	33	74,9216	
Astatin*	At	85		A
Aur	Au	79	196,9665	
Azot	N	7	14,0067	g
Bariu	Ba	56	137,33	g
Beriliu	Be	4	9,01218	
Berkeliu*	Bk	97		A
Bismut	Bi	83	208,9804	
Bor	B	5	10,811±5	m r
Brom	Br	35	79,904	
Cadmiu	Cd	48	112,41	g
Calciu	Ca	20	40,078±4	g
Californiu*	Cf	98		A
Carbon	C	6	12,011	r
Ceriu	Ce	58	140,12	g
Cesiu	Cs	55	132,9054	
Clor	Cl	17	35,453	
Cobalt	Co	27	58,9332	
Crom	Cr	24	51,9961±6	
Cupru	Cu	29	63,546±3	r
Curiu*	Cm	96		A
Disprosiu	Dy	66	162,50±3	g
Einsteiniu*	Es	99		A
Elementul 104* (*a*)	Unq	104		A
Elementul 105* (*b*)	Unp	105		A
Elementul 106* (*c*)	Unh	106		A
Elementul 107*(*d*)	Uns	107		A
Erbiu	Er	68	167,26±3	g
Europiu	Eu	63	151,96	g
Fermiu*	Fm	100		A
Fier	Fe	26	55,847±3	
Fluor	F	9	18,998403	
Fosfor	P	15	30,97376	
Franciu*	Fr	87		A
Gadoliniu	Gd	64	157,25±3	g
Galiu	Ga	31	69,723±4	
Germaniu	Ge	32	72,59±3	
Hafniu	Hf	72	178,49±3	
Heliu	He	2	4,002602±2	g r
Hidrogen	H	1	1,00794±7	g m r
Holmiu	Ho	67	164,9304	
Indiu	In	49	114,82	g
Iod	I	53	126,9045	
Iridiu	Ir	77	192,22±3	
Kripton	Kr	36	83,80	g m
Lantan	La	57	138,9055±3	g
Lawrenciu*	Lr	103		A
Litiu	Li	3	6,941±2	g m r

Denumire	Simbol	Număr atomic	Greutate atomică	Observații
Lutețiu	Lu	71	174,967	g
Magneziu	Mg	12	24,305	
Mangan	Mn	25	54,9380	
Mendeleviu*	Md	101		A
Mercur	Hg	80	200,59±3	
Molibden	Mo	42	95,94	
Neodim	Nd	60	144,24±3	g
Neon	Ne	10	20,179	g m
Neptuniu*	Np	93		A
Nichel	Ni	28	58,69	
Niobiu	Nb	41	92,9064	
Nobeliu*	No	102		A
Osmiu	Os	76	190,2	g
Oxigen	O	8	15,9994±3	g r
Paladiu	Pd	46	106,42	g
Platină	Pt	78	195,08±3	
Plumb	Pb	82	207,2	g r
Plutoniu*	Pu	94		A
Poloniu*	Po	84		A
Potasiu	K	19	39,0983	
Praseodim	Pr	59	140,9077	
Prometiu*	Pm	61		A
Protactiniu*	Pa	91		A
Radiu*	Ra	88		A
Radon*	Rn	86		A
Reniu	Re	75	186,207	
Rodiu	Rh	45	102,9055	
Rubidiu	Rb	37	85,4678±3	g
Ruteniu	Ru	44	101,07±2	g
Samariu	Sm	62	150,36±3	g
Scandiu	Sc	21	44,95591±1	
Seleniu	Se	34	78,96±3	
Siliciu	Si	14	28,0855±3	r
Sodiu	Na	11	22,98977	
Staniu	Sn	50	118,710±7	
Stibiu	Sb	51	121,75±3	
Stronțiu	Sr	38	87,62	g
Sulf	S	16	32,066±6	r
Taliu	Tl	81	204,383	
Tantal	Ta	73	180,9479	
Tehnețiu*	Tc	43		A
Telur	Te	52	127,60±3	g
Terbiu	Tb	65	158,9254	
Titan	Ti	22	47,88±3	
Toriu*	Th	90	232,0381	g X
Tuliu	Tm	69	168,9342	
Uraniu*	U	92	238,0289	g m Y
Vanadiu	V	23	50,9415	
Wolfram	W	74	183,85±3	
Xenon	Xe	54	131,29±3	g m
Yterbiu	Yb	70	173,04±3	
Ytriu	Y	39	88,9059	g
Zinc	Zn	30	65,39±2	
Zirconiu	Zr	40	91,224±2	g

Tabelul 2

GREUTĂȚI ATOMICE STANDARD 1983
(FAȚĂ DE $A_r(12_C) = 12$)
ÎN ORDINEA NUMĂRULUI ATOMIC

Număr atomic	Denumire	Simbol	Greutate atomică	Observații
1	Hidrogen	H	1,00794 ± 7	g m r
2	Heliu	He	4,002602 ± 2	g r
3	Litiu	Li	6,941 ± 2	g m r
4	Beriliu	Be	9,01218	
5	Bor	B	10,811 ± 5	m r
6	Carbon	C	12,011	r
7	Azot	N	14,0067	g
8	Oxigen	O	15,9994 ± 3	g r
9	Fluor	F	18,998403	
10	Neon	Ne	20,179	g m
11	Sodiu	Na	22,98977	
12	Magneziu	Mg	24,305	
13	Aluminiu	Al	26,98154	
14	Siliciu	Si	28,0855 ± 3	r
15	Fosfor	P	30,97376	
16	Sulf	S	32,066 ± 6	r
17	Clor	Cl	35,453	
18	Argon	Ar	39,948	g r
19	Potasiu	K	39,0983	
20	Calciu	Ca	40,078 ± 4	g
21	Scandiu	Sc	44,95591 ± 1	
22	Titan	Ti	47,88 ± 3	
23	Vanadiu	V	50,9415	
24	Crom	Cr	51,9961 ± 6	
25	Mangan	Mn	54,9380	
26	Fier	Fe	55,847 ± 3	
27	Cobalt	Co	58,9332	
28	Nichel	Ni	58,69	
29	Cupru	Cu	63,546 ± 3	r
30	Zinc	Zn	65,39 ± 2	
31	Galiu	Ga	69,723 ± 4	
32	Germaniu	Ge	72,59 ± 3	
33	Arsen	As	74,9216	
34	Seleniu	Se	78,96 ± 3	
35	Brom	Br	79,904	
36	Kripton	Kr	83,80	g m
37	Rubidiu	Rb	85,4678 ± 3	g
38	Stronțiu	Sr	87,62	g
39	Ytriu	Y	88,9059	
40	Zirconiu	Zr	91,224 ± 2	g
41	Niobiu	Nb	92,9064	
42	Molibden	Mo	95,94	
43	Tehnețiu*	Tc		A
44	Ruteniu	Ru	101,07 ± 2	g
45	Rodiu	Rh	102,9055	
46	Paladiu	Pd	106,42	g
47	Argint	Ag	107,8682 ± 3	g
48	Cadmiu	Cd	112,41	g
49	Indiu	In	114,82	g
50	Staniu	Sn	118,710 ± 7	
51	Stibiu	Sb	121,75 ± 3	
52	Telur	Te	127,60 ± 3	g
53	Iod	I	126,9045	
54	Xenon	Xe	131,29 ± 3	g m
55	Cesiu	Cs	132,9054	
56	Bariu	Ba	137,33	g
57	Lantan	La	138,9055 ± 3	g
58	Ceriu	Ce	140,12	g
59	Praseodim	Pr	140,9077	
60	Neodim	Nd	144,24 ± 3	g
61	Prometiu*	Pm		A
62	Samariu	Sm	150,36 ± 3	g
63	Europiu	Eu	151,96	g
64	Gadoliniu	Gd	157,25 ± 3	g
65	Terbiu	Tb	158,9254	
66	Disprosiu	Dy	162,50 ± 3	
67	Holmiu	Ho	164,9304	
68	Erbiu	Er	167,26 ± 3	g
69	Tuliu	Tm	168,9342	
70	Yterbiu	Yb	173,04 ± 3	g
71	Lutețiu	Lu	174,967	g
72	Hafniu	Hf	178,49 ± 3	
73	Tantal	Ta	180,9479	
74	Wolfram	W	183,85 ± 3	
75	Reniu	Re	186,207	
76	Osmiu	Os	190,2	g
77	Iridiu	Ir	192,22 ± 3	
78	Platină	Pt	195,08 ± 3	
79	Aur	Au	196,9665	
80	Mercur	Hg	200,59 ± 3	
81	Taliu	Tl	204,383	
82	Plumb	Pb	207,2	g r
83	Bismut	Bi	208,9804	
84	Poloniu*	Po		A
85	Astatin*	At		A
86	Radon*	Rn		A
87	Franciu*	Fr		A
88	Radiu*	Ra		A
89	Actiniu*	Ac		A
90	Toriu*	Th	232,0381	g X
91	Protactiniu*	Pa		A
92	Uraniu*	U	238,0289	g m Y
93	Neptuniu*	Np		A
94	Plutoniu*	Pu		A
95	Americiu*	Am		A
96	Curiu*	Cm		A
97	Berkeliu*	Bk		A
98	Californiu*	Cf		A
99	Einsteiniu*	Es		A
100	Fermiu *	Fm		A
101	Mendeleviu*	Md		A
102	Nobeliu*	No		A
103	Lawrenciu*	Lr		A
104	Elementul 104* (*a*)	Unq		A
105	Elementul 105* (*b*)	Unp		A
106	Elementul 106* (*c*)	Unh		A
107	Elementul 107* (*d*)	Uns		A

(*a*)—(*d*) — Denumiri sistematice: (*a*) Unnilquadium; (*b*) Unnilpentium; (*c*) Unnilhexium; (*d*) Unnilseptium [2]

Observații privind tabelele 1 și 2:

g — se cunosc eșantioane deosebite de material geologic în care elementul are o compoziție izotopică diferită de un material terestru normal. Diferența dintre greutatea atomică a elementului dintr-un asemenea specimen și cea dată în tabel, poate depăși considerabil incertitudinea atribuită (domeniul de încredere).

m — în materialele comercializate poate fi găsită o compoziție izotopică modificată ca urmare a unei separări izotopice efectuate în mod inadvertent sau incorect. Pot fi întîlnite deviații substanțiale ale greutății atomice de la valorile date în tabel.

r — domeniul de variație al compoziției izotopice a materialelor terestriale normale împiedică determinarea unei valori mai precise pentru $A_r(E)$; valoarea tabelată pentru $A_r(E)$ este valabilă pentru orice material natural.

A — Element radioactiv care nu are o compoziție izotopică terestrială caracteristică. Izotopii cei mai cunoscuți sînt prezentați în tabelul 3 împreună cu masa lor și timpul de înjumătățire corespunzător.

X — În minerale, toriul are cu foarte rari excepții o compoziție bine definită (mononuclidă). În anumite locuri totuși (mai ales în apa oceanului) pot fi găsite cantități măsurabile de 230Th (Ionium).

Y — Uraniul este singurul element care nu are izotopi stabili dar care posedă o compoziție terestrială caracteristică de izotopi cu timp de înjumătățire foarte lung, astfel încît pentru probele naturale, poate fi dată o greutate atomică.

* — Elementul nu are izotopi stabili.

MASELE ATOMICE RELATIVE ŞI TIMPUL DE ÎNJUMĂTĂŢIRE AL UNOR RADIONUCLIZI

Deoarece sarcina comisiei II, 1 nu era de a prezenta şi disemina o listă a acestor valori, ea nu a acordat o atenţie deosebită preciziei determinărilor respective şi nici nu a făcut această listă comprehensivă. Pentru a remedia această situaţie, comisia II,1 prezintă tabelul 3 care conţine masele nuclidice şi timpul de înjumătăţire pentru unii izotopi selectaţi ai elementelor care nu au izotopi stabili. Radionuclizii selectaţi în tabel sînt cei consideraţi a fi necesari pentru calculul greutăţilor atomice ale materialelor avînd o compoziţie izotopică anormală sau variabilă. Încă nu există un acord general conform căruia să se poată stabili care izotop este mai „important" pe baza unor criterii cum ar fi „timpul de înjumătăţire cel mai lung", sau „produs în cantităţi foarte mari", sau „utilizat comercial", etc. deoarece de multe ori acestea pot fi contradictorii.

Masele atomice sînt tot cele recomandate de Wapstra şi Bos [3], iar datele privind timpul de înjumătăţire au fost furnizate de N. E. Holden [4]. Datele pentru masele atomice au fost recontrolate şi urmînd lanţurile de corelaţie α a fost identificat elementul 107 care a fost inclus pentru prima dată în acest tabel.

*

Publicat cu permisiunea IUPAC, materialul de faţă reprezintă o prelucrare oficială în limba română a raportului original pregătit de dr. N. E. Holden şi prof. R. L. Martin şi publicat de IUPAC în limba engleză în revista *Pure & Appl. Chem.*, 56, nr. 6, 1984, p. 653—674. Traducere şi prelucrare a materialului efectuată de dr. doc. D. I. Marchidan. Text aprobat de Colectivul de Nomenclatură Chimică din cadrul Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

Tabelul 3

MASELE NUCLIDICE ŞI TIMPUL DE ÎNJUMĂTĂŢIRE AL UNOR IZOTOPI SELECTAŢI AI ELEMENTELOR CARE NU AU IZOTOPI STABILI

Număr atomic	Denumire	Simbol	Izotop			*
			Număr	Masă	Timp de înjumătăţire	
43	Tehneţiu	Tc	97	96,9064	$2,6\times10^{6}$	a
			98	97,9072	$4,2\times10^{6}$	a
			99	98,9063	$2,13\times10^{5}$	a
61	Prometiu	Pm	145	144,9128	18	a
			147	146,9151	2,6234	a
84	Poloniu	Po	209	208,9824	102	a
			210	209,9829	138,38	d
85	Astatin	At	210	209,9871	8,1	h
			211	210,9875	7,21	h
86	Radon	Rn	211	210,9906	14,6	h
			220	220,0114	55,6	s
			222	222,0176	3,824	d
87	Franciu	Fr	223	223,0197	22	m
88	Radiu	Ra	223	223,0185	11,43	d
			224	224,0202	3,66	d
			226	226,0254	1600	a
			228	228,0311	5,76	a
89	Actiniu	Ac	227	227,0278	21,773	a
90	Toriu	Th	230	230,0331	$7,54\times10^{4}$	a
			232	232,0381	$1,40\times10^{10}$	a
91	Protactiniu	Pa	231	231,0359	$3,28\times10^{4}$	a
92	Uraniu	U	233	233,0396	$1,592\times10^{5}$	a
			234	234,0409	$2,45\times10^{5}$	a
			235	235,0439	$7,04\times10^{8}$	a
			236	236,0456	$2,342\times10^{7}$	a
			238	238,0508	$4,468\times10^{9}$	a
93	Neptuniu	Np	237	237,0482	$2,14\times10^{6}$	a
			239	239,0529	2,350	d
94	Plutoniu	Pu	238	238,0496	87,7	a
			239	239,0522	$2,41\times10^{4}$	a
			240	240,0538	$6,56\times10^{3}$	a
			241	241,0568	14,34	a
			242	242,0587	$3,76\times10^{5}$	a
			244	244,0642	$8,2\times10^{7}$	a
95	Americiu	Am	241	241,0568	432	a
			243	243,0614	$7,37\times10^{3}$	a
96	Curiu	Cm	243	243,0614	28,5	a
			244	244,0627	18,11	a
			245	245,0655	$8,5\times10^{3}$	a
			246	246,0672	$4,7\times10^{3}$	a
			247	247,0703	$1,58\times10^{7}$	a
			248	248,0723	$3,4\times10^{5}$	a
97	Berkeliu	Bk	247	247,0703	$1,4\times10^{3}$	a
			249	249,0750	$3,3\times10^{2}$	d
98	Californiu	Cf	249	249,0748	351	a
			250	250,0764	13,1	a
			251	251,0796	$9,0\times10^{2}$	a
			252	252,0816	2,64	a
99	Einsteiniu	Es	252	252,0828	472	d
100	Fermiu	Fm	257	257,0951	100,5	d
101	Mendeleviu	Md	256	256,0939	76	m
			258	258,0986	55	d
102	Nobeliu	No	259	259,1009	58	m
103	Lawrenciu	Lr	260	260,1054	3	m
104	Unnilquadium	Unq	261	(261)	65	s
105	Unnilpentium	Unp	262	(262)	34	s
106	Unnilhexium	Unh	263	(263)	0,9	s
107	Unnilseptium	Uns	262	(262)	0,115	s

* a = an; d = zi; h = oră; m = minut; s = secundă

NOTĂ: Izotopii prezentaţi în tabelul 3 a elementelor radioactive sînt cei care se întîlnesc cel mai frecvent în prezent şi în viitorul apropiat.

Bibliografie

1. Pure & Applied Chemistry, 55, (1983). p. 1101
2. Pure & Applied Chemistry, 51, (1979). p. 381
3. A. H. WAPSTRA şi K. BOS., Atomic Data and Nuclear Data Tabels, 19, 175 (1975).
4. N. E. HOLDEN, Comunicare personală, martie (1984).

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Unele tendințe privind producția și consumul de îngrășăminte potasice în țările vest-europene

Pînă acum, Europa de Vest a ocupat locul al doilea în lume în ceea ce privește producția de săruri de potasiu și primul loc în ceea ce privește consumul de îngrășăminte potasice. În aceste condiții, producția proprie de săruri de potasiu a țărilor vest-europene (Franța, R. F. Germania, Italia, Spania și Anglia) abia acoperea necesarul intern al acestei regiuni.

Recesiunea care a apărut în ultimii ani în industria de îngrășăminte din țările capitaliste a ridicat însă noi probleme producătorilor de săruri de potasiu din țările vest-europene, unde tendințele de creștere a consumului intern sînt din ce în ce mai reduse și unde ofertele de săruri de potasiu venite din afara acestei zone concurează producția proprie. În ultimii ani, noi producători de săruri de potasiu se afirmă tot mai activ în comerțul internațional ca urmare a deschiderii de noi exploatări. Dintre țările mari exportatoare de săruri de potasiu trebuie menționată Canada, care a ocupat în ultimul timp primul loc între țările capitaliste, urmată de Iordania, Brazilia, și apoi de R. P. Chineză, Mexic, Australia și Tailanda, apariția acestor noi exportatori mari de săruri de potasiu creînd noi dificultăți în desfacerea producției proprii a țărilor vest-europene.

Cel mai mare producător vest-european de săruri de potasiu este R. F. Germania, care deține în exploatare opt mine cu o capacitate totală de producție de 2,9 mil. t K_2O/an. Producția de săruri de potasiu a acestei țări a crescut, în funcție de cerințele pieței, de la 2,057 mil. t K_2O în 1982, la 2,419 mil. t în 1983, și se speră că va depăși 2,6 mil. t K_2O, în 1986. În această conjunctură, în care există un excedent de capacități de producție (ca de altfel și pe plan mondial), nu se întrevede, pînă la sfîrșitul acestui deceniu, posibilitatea deschiderii unor noi mine.

Franța ocupă locul al doilea printre producătorii vest-europeni de săruri de potasiu, întreaga producție fiind concentrată în Alsacia în trei mine, și anume: Theodore, Marie Louise și Amelie. Deși, începînd din anul 1977, statul a făcut mari investiții în aceste exploatări, recent a anunțat un nou program de modernizare a minelor, care se va desfășura pe o perioadă de trei ani, și care implică un volum de investiții de 1 mrd. franci. În cadrul acestui program de modernizare și raționalizare, în cursul acestui an, se vor opri exploatările de la Mina Theodore, urmînd să rămînă în funcțiune pentru o perioadă nu prea îndelungată instalațiile de rafinare de la suprafața minei. Cea de-a doua mină, Marie Louise, urmează, conform aceluiași program, să-și înceteze activitatea după zece ani, urmînd ca, pînă la sfîrșitul secolului, să rămînă în exploatare numai mina Amelie, unde explorările au dus la concluzia că există suficiente rezerve. Producția de săruri de potasiu este practic în scădere, în ultimii ani, de la 1,93 mil. t K_2O în 1979, la 1,706 mil. t K_2O în 1982, și, respectiv, 1,537 mil. t K_2O în 1983, din care mina Marie Louise singură produce peste 800 000 t/an K_2O. În această conjunctură, perspective de dezvoltare a producției de săruri de potasiu în Franța nu există.

În Italia, producția de săruri de potasiu se realizează în cinci mine amplasate în Sicilia, capacitatea totală de producție a acestora fiind de 230 000 t K_2O/an, ceea ce echivalează cu 460 000 t/an sulfat de potasiu.

Producția de săruri de potasiu a acestor mine a fost, în perioada 1977—1982, în continuă scădere (115 000 t/an K_2O în 1982) pînă în anul 1983, cînd, ca urmare a reorganizării industriei și a redresării pieței îngrășămintelor, producția a crescut la 125 000 t K_2O, cu mult sub capacitatea nominală. În anii 1985—1986, se prevede o creștere a producției pînă la un nivel de circa 160 000 t/an K_2O, întreaga producție urmînd a fi realizată sub formă de sulfat de potasiu.

În Spania, producția de săruri de potasiu este, de asemenea, în curs de reorganizare. Minele de potasiu de la Navarra vor fi închise în cursul acestui an, întrucît sînt nerentabile, în locul acestora urmînd a fi deschise noi exploatări în apropiere de Pamplona.

Ca urmare a acestei acțiuni, pierderile din industria spaniolă de săruri de potasiu, de 297 mil. pesetas din anul 1984, se vor reduce la 245 mil. pesetas, în 1985, și se speră că vor fi apoi complet reduse. Cu excepția minelor de la Navarra care, în perspectivă, nu trebuie luate în considerare, capacitatea totală de producție a minelor din Catalonia este de circa 650 000 t/an.

Întrucît nu există cereri ferme de perspectivă și nici previziuni pentru extinderea consumului intern sau a exportului, nu se prevede extinderea producției de săruri de potasiu în Spania peste nivelul atins.

În Anglia, producția de săruri de potasiu este realizată cu ajutorul unei singure mine, cu o capacitate de producție nominală de 600 000 t/an K_2O, pe care nu a atins-o niciodată. Nivelul de producție maxim atins, de 300 000 t/an, se speră că în viitor va fi depășit, ca urmare a faptului că clorura de potasiu extrasă se livrează granulată și acoperită cu o peliculă menită să îi reducă solubilitatea în apă.

De altfel, dintre toți producătorii vest-europeni de săruri de potasiu, producătorii englezi sînt, practic, singurii optimiști în ceea ce privește creșterea volumului producției în viitorul apropiat. Consumul de săruri de potasiu al țărilor vest-europene, exprimat în mii t K_2O a evoluat în ultimii ani după cum reiese din tabelul 1.

Tabelul 1

	1980/81	1981/82	1982/83
Total	5124	4970	5072
din care:			
Austria	148	140	123
Belgia-Luxemburg	148	133	130
Danemarca	142	136	120
Finlanda	140	135	120
Franța	1 649	1 700	1 744
R.F. Germania	1 144	1 055	1 042
Irlanda	181	176	185
Italia	360	332	330
Olanda	113	106	105
Spania	284	219	264
Suedia	117	116	115
Anglia	410	470	525

Din examinarea datelor prezentate, rezultă că, în țările vest-europene, consumul de îngrășăminte potasice este, pe ansamblu, relativ stabil și destul de ridicat și nu se întrevăd evoluții surprinzătoare în viitorul apropiat. Experții apreciază însă că în Franța consumul de săruri de potasiu va putea atinge 2 mil. t K_2O/an pînă la sfîrșitul acestui deceniu, iar în R. F. Germania va putea atinge 1,5 mil. t K_2O/an, în aceeași perioadă. De asemenea, se prevede o creștere a consumului de săruri de potasiu și în țările mediteraneene, dar numai sub formă de sulfat de potasiu.

De altfel, extinderea utilizării potasiului în agricultură sub formă de sulfat a generat, în ultimii ani realizarea unor capacități mari de producție pentru conversia clorurii de potasiu în sulfat. Astfel, de exemplu, Belgia, care importă anual peste 600 000 t K_2O sub formă de clorură de potasiu, reexportă anual peste 290 000 t K_2O sub formă de sulfat. Problemele legate de protecția mediului înconjurător și în special cele legate de epurarea apelor reziduale, care au

devenit tot mai restrictive în ultimii ani în țările vest-europene, împreună cu problema costurilor și, respectiv, a eficienței extracției de săruri de potasiu, sub presiunea unor noi exportatori din afara Europei ce oferă aceste îngrășăminte la prețuri mai mici, duc, pentru moment, la concluzia că țările vest-europene, își vor restrînge activitatea de producție și de export de săruri de potasiu și vor recurge, oricînd se va oferi ocazia, la importul acestora la prețuri de achiziție mai reduse.

Phos & Potas. 131/1984

M. L.

Noi perspective în industria de valorificare a grăsimilor naturale

Valorificarea grăsimilor naturale pe linia acizilor grași și a glicerinei, este, desigur, cea mai veche subramură a industriei chimice organice. În prezent, acestei subramuri i se deschid noi perspective prin folosirea unor procedee biotehnologice, care permit o valorificare mai diversificată și mai ușoară a grăsimilor naturale. Conform unor estimări recente, producția mondială de grăsimi naturale (animale și vegetale) este apreciată la 61,7 mil. t în anul 1982 și se consideră că va spori în următorii 20 de ani cu peste 60%, depășind 99,2 mil. t, așa cum rezultă din tabelul 1.

Tabelul 1

	1982	2002
Ulei de soia, t	13 400 000	21 300 000
Untură, t	6 200 000	8 100 000
Ulei de cocos, t	2 900 000	5 200 000
Ulei de palmier, t	5 700 000	20 900 000
Ulei de sîmburi de palmier, t	700 000	2 400 000
Alte grăsimi naturale, t	32 800 000	41 300 000
Total	61 700 000	99 200 000

Dintre acestea, untura constituie materia primă cea mai abundentă și totodată cea mai ieftină pentru obținerea acizilor grași C_{16}—C_{18}. Uleiul de palmier, care prin rafinare permite obținerea de produse comestibile, va deveni, în perspectivă, un înlocuitor mai ieftin al unturii, în multe din utilizările actuale ale acesteia. Uleiul de cocos constituie o sursă importantă pentru acidul lauric și alți acizi grași cu un număr mai mic de atomi de carbon (C_{12}—C_{14}) decît grăsimile animale, motiv pentru care se apreciază că, în următoarele decenii, va cunoaște cea mai dinamică dezvoltare a producției, la sfîrșitul acestui veac producția mondială de ulei de palmier apropiindu-se de cea a uleiului de soia. Chiar și în prezent, producția de ulei de palmier asigură randamente bune și beneficii satisfăcătoare.

Prin procedeele actuale de chimizare a grăsimilor se obțin acizi grași și glicerină, esterii metalici ai acizilor grași, alcooli grași și aminele corespunzătoare. Aceste produse servesc, la rîndul lor, ca materii prime pentru obținerea unor alți derivați, ca, de exemplu, alcoolii grași etoxilați sau sulfatați, alcanolamide, compuși cuaternari de amoniu și săpunuri. Pe plan mondial, dezvoltarea industriei acizilor grași a fost încetinită în ultimii ani ca urmare a tendințelor generale ce s-au reflectat în economia mondială, dar, în prezent, se apreciază că această industrie va cunoaște, pînă la sfîrșitul acestui secol, un indice mediu de creștere anuală de 1—2%.

Principalele sporuri de producție în viitorul apropiat se vor realiza, în principal, în Asia, unde se vor și valorifica pînă la obținerea derivaților cu cel mai înalt grad de prelucrare. Esterii metalici ai acizilor grași sînt folosiți la fabricarea alcoolilor grași (utilizați ca intermediari în fabricarea detergenților, a produselor cosmetice și în industria chimică), a alcanolamidelor și a esterilor grași sulfatați. Desigur, între alcoolii grași proveniți prin hidrogenarea acizilor grași naturali și a alcoolilor grași proveniți din acizi grași sintetici (obținuți prin oxidarea parafinei sau din etilenă prin oxosinteză) există o concurență care depinde de prețul materiilor prime. Oricum, în prezent, cînd hidrocarburile au atins nivelul de prețuri cunoscute și cînd acestea se încearcă a fi obținute prin sinteză din cărbuni, avantajele obținerii de alcooli grași prin sinteză sînt cu mult mai mici decît în urmă cu un deceniu și jumătate, în comparație cu alcoolii grași proveniți din acizi grași naturali.

Dacă, în prezent, se au în vedere aceste argumente, precum și faptul că grăsimile vegetale se obțin din plante ce se regenerează și nu din hidrocarburi a căror rezerve se epuizează, industria grăsimilor vegetale are o perspectivă mai cert optimistă acum, decît în urmă cu două decenii. Cu toate acestea, mai trebuie adăugat și faptul că investițiile specifice însumate pentru obținerea acizilor și apoi a alcoolilor grași naturali sînt sensibil mai mici decît acelea pentru obținerea alcoolilor grași sintetici.

Dar în afara acizilor grași și a alcoolilor grași, în ultimii ani au început să își găsească utilizări tot mai numeroase și aminele grase, ca produse intermediare, pentru obținerea de săruri cuaternare de amoniu și aminoxizii. Aminele grase se obțin din acizi grași prin intermediul nitrililor, la nivel de circa 300 000 t/an pe plan mondial, dar se apreciază că în viitorul apropiat producția acestora va cunoaște o dezvoltare amplă, datorită faptului că acestea sînt folosite ca intermediari la fabricarea agenților tensioactivi cationici, pentru care se întrevede, în următorii șapte ani, un indice mediu anual de creștere a producției de circa 8%. Alte utilizări ale aminelor grase sînt: agenți de flotație, industria cosmetică, inhibitori de coroziune, agenți de aditivare a uleiurilor (ca dezemulgatori sau biocide).

O altă problemă a cărei importanță nu trebuie minimalizată este problema glicerinei. Este cunoscut faptul că glicerina rezultă ca subprodus din industria de grăsimi în procesul de saponificare, a acestora, și că ea este concurată de glicerina obținută prin sinteză în industria petrochimică. În măsura în care pentru glicerină nu se găsesc noi domenii de utilizare, cum ar fi, de exemplu, fabricarea de esteri, dezvoltarea industriei grăsimilor naturale riscă să fie frînată de un excedent de capacități de producție, care, de fapt, constituie o lipsă de posibilități de desfacere a glicerinei.

Chiar în prezent, există un oarecare excedent de capacități pe plan mondial, dar el poate fi absorbit ca urmare a creșterii consumului de derivați ai acizilor grași în țările în curs de dezvoltare.

Dezvoltarea în continuare a industriei de valorificare a grăsimilor naturale, trebuie să se bazeze, ca de altfel toate ramurile și subramurile industriale, pe dezvoltarea cercetării. Și aceasta pe multiple planuri ca, de exemplu, îmbunătățirea speciilor plantelor oleaginoase pentru obținerea uleiurilor vegetale cu costuri mai mici, obținerea unor produse noi, ca uleiuri folosite la foratul sondelor, sau obținerea unor produse care să le înlocuiască pe cele obținute în petrochimie prin sinteză, preluînd anumite procese de sinteză aplicate în prezent în alte subramuri ale industriei chimice, cum sînt epoxidarea și hidroformilarea.

Dar în concurența ce va căpăta în viitor dimensiuni tot mai mari dintre industria de valorificare a grăsimilor naturale și industria petrochimică, un rol tot mai important îl va deține biotehnologia, care începe să se afirme tot mai pregnant în prelucrarea grăsimilor naturale cu ajutorul unor enzime de mare selectivitate.

Desigur, într-o perspectivă mai mult sau mai puțin îndepărtată, biotehnologia va înlocui în foarte multe subramuri ale industriei chimice, sinteza chimică propriu-zisă, și nu este exclus ca în paralel cu noile produse realizate prin procedee biotehnologice cu aplicații deosebit de importante în diagnostic și tratament clinic, oamenii de știință să folosească grăsimile naturale ca o importantă bază de materii prime pentru obținerea unor produse realizate pînă în prezent, în mod inerent cu consumuri energetice mai mari, din materii prime în curs de epuizare. De aceea, industria de valorificare a grăsimilor naturale trebuie privită ca o subramură căreia i se deschid acum perspective mai mari decît în trecut.

ECN nr. 1133/1984

M. L.

tehnico-științifice

Scheme de economie de energie pentru complexele mari de îngrășăminte

Economisirea și substituirea aburului pentru încălzire vor duce la creșterea simțitoare a potențialului de cogenerare a electricității. Aceasta va avea o influență mare în proiectele viitoare și în schemele de energie, în special, a complexelor mari de îngrășăminte, care pot deveni nu numai independente în privința energiei, dar pot furniza chiar un surplus de energie cogenerată.

Complex de fabricare a DAP. În cele ce urmează este descrisă o schemă a obținerii și utilizării energiei pentru un complex de îngrășăminte fosfatice care produce 1000 t/zi fosfat diamoniacal (DAP) și care cuprinde, de asemenea, un circuit de transfer de căldură, cu apă caldă, ce permite o cogenerare maximă de energie electrică. Instalația de acid sulfuric cu cataliză dublă, cu o capacitate de 1 400 t/zi, este proiectată pentru o generare de abur HP de aproximativ 1,25 t/t H_2SO_4, și căldura recuperată de la acid, în sistemele de absorbție intermediară și finală a SO_3, ajunge la aproximativ 86 GJ/h. Această cantitate este suficientă pentru a obține căldura necesară concentrării acidului fosforic 28% P_2O_5, produs prin procedeul dihidrat, la 42% P_2O_5, concentrație necesară pentru producerea DAP, și rămîne suficientă căldură pentru a încălzi apa de spălare de pe filtru, care consumă aproximativ 206 J/h. Pentru o flexibilitate mai mare, la circuitul de apă caldă se poate conecta o stație de preîncălzire a apei de alimentare a boilerului. De la instalația de turboalternator de condensare se obțin aproximativ 11,3 MW energie electrică cogenerată, și după consumul normal de energie al instalației principale mai rămîne un surplus substanțial de energie (3,7 MW).

O schemă mai eficientă în ceea ce privește energia, pentru un complex de producere a DAP cu o capacitate de 1 000 t/zi, se poate obține cu o instalație de producere a acidului fosforic prin procedeul cu semihidrat, care produce direct acid fosforic cu o concentrație de 42% P_2O_5 sau chiar mai mare. Cantitatea de generare și de consum al aburului, precum și sarcina termică de la absorberul de acid și cogenerarea de energie electrică sînt practic identice în ambele scheme, ele fiind diferite, în special, în ceea ce privește utilizarea căldurii de la acid și a consumului de energie electrică. Cantitatea de căldură necesară pentru preîncălzirea apei de spălare de pe filtru în procedeul cu semihidrat este aproximativ jumătate față de cea necesară în procedeul cu dihidrat, datorită reducerii apei de proces (practic adăugată ca apă de spălare de pe filtru) necesară pentru producerea acidului cu o concentrație de 42%P_2O_5. În acest caz, surplusul mare de căldură de la acid, care nu este necesară pentru concentrarea acidului, poat fi avantajos utilizată pentru distilarea apei de mare. Dacă sînt necesare cantități mai mici de apă pură și numai apă pentru alimentarea boilerului, poate fi preferabil să se utilizeze un sistem de evaporator cu efect simplu; acesta poate fi exploatat ușor la temperaturi scăzute și nu este necesar să se utilizeze un proiect de absorbție în instalația de acid sulfuric. Pe de altă parte, se poate atașa chiar un sistem de evaporator cu efect triplu la circuitul de transfer de căldură cu apă caldă, dacă temperatura apei ajunge la aproximativ 90°C, și aceasta va tripla producția de apă distilată, fără o creștere a consumului de căldură de la acid. Complexul de producere a DAP, care cuprinde o instalație ce utilizează procedeul cu semihidrat are, în afară de instalația de distilare a apei de mare, și un surplus de energie de 5 MW, care se datorește nu numai economiei de energie necesară altfel pentru concentrarea acidului fosforic, cît și consumului mai scăzut de energie al însești instalației de fabricare a acidului fosforic prin procedeul cu semihidrat.

L.B.

Complexul de acid superfosforic

În continuare este descrisă schema de producție a unui complex de acid superfosforic cu o capacitate de 500 t/zi P_2O_5, în care, servește ca o stație centrală de energie cu o producție totală de căldură de aproximativ 100 MW (termică), o instalație de acid sulfuric cu cataliză dublă cu o capacitate de 1 700 t/zi. Această ultimă instalație produce aproximativ 90 t/h abur supraîncălzit (6 bari 400°C). Aproximativ o treime din aburul HP este necesară pentru a funcționa suflătorul cu o turbină proiectate pentru o ieșire la 5 bari în rețeaua de abur LP. Aburul HP rămas este trimis la un turboalternator de condensare echipat cu o ieșire pentru abur MP (20 bari) pentru a satisface necesarul de încălzire la temperatura înaltă, în special a instalației de concentrare a acidului superfosforic și cu o a doua ieșire a aburului la 5 bari care echilibrează necesarul total de abur LP al complexului.

Energia electrică cogenerată este de aproximativ 10 MW, mai mult decît suficientă pentru a pune în mișcare toate mecanismele în instalațiile principale de producție și să mai rămînă încă un surplus substanțial (2,2 MW) care poate fi dat altor consumatori. Pentru schema ciclică variabilă de consum de abur a fost luată în considerare o instalație de topire și filtrare a sulfului proiectată să lucreze 16 h/zi. De asemenea, în proiect, este inclus un sistem de distilare a apei de mare cu efect multiplu cu o capacitate de 4 000 t/zi apă distilată pentru a produce apa de alimentare a boilerului și apa de proces pentru instalațiile de acid sulfuric și acid fosforic. Proiectul, foarte eficient în ceea ce privește energia al unui evaporator cu efect multiplu este caracterizat printr-un consum specific foarte scăzut de abur LP, aproximativ 0,15 t/t apă distilată. Chiar necesarul de apă de răcire pentru condensator se ridică numai la aproximativ 15% din necesarul unui evaporator cu efect simplu. Datorită flexibilității de exploatare și independenței relative, sistemul de distilare a apei de mare servește ca un tampon ideal pentru a aranja echilibrul de abur cu privire la alți consumatori în sistemul total de energie, prevăzîndu-se o capacitate de depozitare a apei suficient de mare. Boilerul auxiliar trebuie să asigure necesarul de abur și energie al perioadei de pornire. Stația de apă de alimentare pentru boiler, atașată, este un consumator continuu de cantități mici de abur, pentru dezaerare. Preîncălzirea apei de alimentare a boilerului fie direct cu abur LP fie indirect cu circuitul de apă caldă, este un alt element flexibil pentru comutarea sau ajustarea bilanțului energetic al sistemului de recuperare a căldurii cu temperatură mai scăzută. Cantitatea totală de căldură care trebuie îndepărtată din sistemele intermediar și final de absorbție a SO_3 ale instalației de acid sulfuric, se ridică la aproximativ 103 GJ/h și asigură necesarul ideal de căldură nominală pentru concentrarea acidului de 28% P_2O_5 la 54% P_2O_5. Pentru o flexibilitate mai mare cu privire la bilanțul termic total și pentru o eficiență a energiei maximă, circuitul de transfer de căldură cu apă caldă nu se rezumă numai la aceste 2 instalații. De asemenea se incorporează alți consumatori de căldură cum sînt sistemul de încălzire a apei de spălare de pe filtru a instalației de producere a acidului fosforic prin procedeul cu dihidrat, precum și sistemul de preîncălzire a apei de alimentare a boilerului.

Circuitul de transfer de căldură cu apă caldă reprezintă un mijloc ideal de a recupera surplusul de căldură și de la alte surse. Condensatul cald de la încălzirea cu abur MP a instalației care produce acid superfosforic cu o concentrație de 72% P_2O_5 poate fi utilizat pentru a crește temperatura circuitului de apă caldă astfel îmbunătățindu-se transferul de căldură în sistemul de concentrare al acidului fosforic. Pentru obținerea acidului de 54% P_2O_5, în loc să se utilizeze o concentrare într-o fază, este mult mai avantajos să se utilizeze un sistem de concentrare în 3 faze (pentru a menține suprafața de schimb de căldură necesară la minimum).

Phosphorus and Potassium, nr. 132, iul-aug. 1984, p. 30

L.B.

Industrializarea preparării anhidridei acetice din gaz de sinteză

Anul trecut a fost pusă în funcţiune la Kingsport în statul Tennesse (S.U.A.) o instalaţie de gazeificare a cărbunilor, care consumă zilnic 900 t de cărbune, pentru a produce anual 227 000 t de anhidridă acetică.

În contrast cu tehnologiile convenţionale de fabricare a anhidridei acetice din acid acetic, noua instalaţie foloseşte acetat de metil şi oxid de carbon. Oxidul de carbon se obţine din cărbune, cu ajutorul unor gazeificatoare Texaco. El este utilizat pe aceeaşi platformă şi la obţinerea metanolului prin procedeul Lurgi. Acidul acetic necesar fabricării acetatului de metil provine de la o instalaţie de obţinere a esterilor celulozei. Acidul acetic este esterificat cu ajutorul metanolului la acetat de metil, care reacţionează cu oxidul de carbon în prezenţa rodiului drept catalizator, cu formare de anhidridă acetică.

În perspectivă, se preconizează extinderea pe aceeaşi platformă a utilizării oxidului de carbon şi la obţinerea unor compuşi oxigenaţi, ca etilenglicolul şi acetatul de vinil, deşi procedeul Eastman de obţinere a anhidridei acetice din acetat de metil şi oxid de carbon nu s-a dovedit a fi atît de eficient pe cît s-a crezut iniţial. Cu toate acestea, compania Eastman Chemicals, afirmă că procedeul menţionat este rentabil şi independent de preţul ţiţeiului, şi, ca atare, instalaţia recent pusă în funcţiune, lucrează la plină capacitate, acoperind circa jumătate din necesarul de anhidridă acetică al acestei companii care produce filme fotografice, material filtrant pentru ţigări, lacuri şi vopsele, precum şi filme pe bază de acetat de celuloză.

ECN 1128/1984.

M. L.

Implicaţiile fabricării bioxidului de titan asupra mediului înconjurător

În procedeele convenţionale de fabricare a bioxidului de titan prin atacul ilmenitei sau a zgurilor titanifere cu acid sulfuric, rezultă ca subproduse pînă la 8 t de acid sulfuric diluat şi 3—4 t de sulfat feros pe tona de bioxid de titan. Aceste cantităţi mari de soluţii au fost în Europa de Vest, în majoritatea cazurilor, evacuate în mări şi oceane, unde sulfatul feros a creat aşa-numitul nămol roşu.

Ca urmare a faptului că la fabricarea bioxidului de titan procedeul cu acid sulfuric se utilizează predominant în vestul Europei, iar acidul sulfuric rezidual rezultat din această fabricaţie depăşeşte 4 mil. t anual, Comisia Europeană pentru Protecţia Mării Mediterane a început primele investigaţii pentru reducerea poluării mediului înconjurător la fabricarea bioxidului de titan încă din anul 1978.

În prezent, directivele date de această comisie privind armonizarea programelor diferitelor ţări pentru reducerea şi eventuel eliminarea poluării mediului înconjurător datorită fabricării bioxidului de titan, prevăd următoarele:

— interzicerea descărcării sub orice formă a sulfatului feros, după data de 1 iulie 1987;

— limitarea descărcării de acid sulfuric rezidual conţinînd metale grele, la 1 t acid sulfuric pe tona de bioxid de titan după 1 iulie 1988, şi la 0,6 t acid sulfuric pe tona de bioxid de titan după 1 iulie 1993.

Aceste măsuri sînt foarte controversate de către ţările producătoare de bioxid de titan. R. F. Germania, de pildă, apreciază că prin măsurile preconizate a fi luate se va pune capăt eliminării de soluţii reziduale în ocean pînă în anul 1990, în timp ce Anglia apreciază că nu este cazul să ia nici o măsură, întrucît consideră că pe coastele britanice curenţii de apă sînt atît de puternici încît îndepărtează soluţiile acide eliminate la fabricarea bioxidului de titan, astfel încît acestea nu modifică calitatea mediului înconjurător.

Celelalte ţări vest-europene producătoare de bioxid de titan oscilează cu privire la amploarea măsurilor ce trebuie luate, între cele două limite: total sau nimic.

În Italia, conform unei reglementări intrate în vigoare încă din anul 1974, producătorii de bioxid de titan trebuiau în prealabil să-şi neutralizeze apele reziduale la o distanţă de 8 mile de coastă, la minim 100 m adîncime, operaţii ce duc la creşterea costului bioxidului de titan cu 10—15%. Majoritatea producătorilor opinează pentru o reglementare unică în toate statele, în cazul în care este posibilă menţinerea fabricaţiei bioxidului de titan cu actuala tehnologie, cu ajutorul acidului sulfuric.

În S.U.A., fabricarea bioxidului de titan se realizează, în principal, prin clorurarea rutilului la tetraclorură de titan şi acid clorhidric care este recuperat. Acest procedeu, care nu s-a răspîndit la vechii producători de bioxid de titan din vestul Europei întrucît implică investiţii specifice mai mari, va începe să devină competitiv, dacă la vechile instalaţii de bioxid de titan prin procedeul sulfat se vor adăuga investiţiile şi criteriile de fabricaţie impuse de prevenirea poluării mediului înconjurător.

Oricum, problema prevenirii poluării mediului înconjurător trebuie să-şi găsească o soluţie, cît mai neîntîrziat, în toate statele producătoare. O prognoză a indicelui mediu anual de creştere a consumului de bioxid de titan publicată în anul trecut subliniază că acesta nu va depăşi în medie în ţările vest-europene 1,3%, pînă în anul 1990, şi 2% în medie în S.U.A., în timp ce în restul lumii indicele mediu anual de creştere a consumului, în aceeaşi perioadă va atinge 3,5%.

În tabelul 1 se indică capacităţile de producţie instalate, producţia mondială realizată, şi indicele de utilizare a capacităţilor de producţie pe plan mondial pînă în anul 1988.

Tabelul 1

Anul	Capacitatea de producţie, mii t	Producţia, mii t	Indicele de utilizare, %
1979	2348	2159	92
1980	2394	1997	83
1981	2365	2117	89
1982	2378	2008	84
1983	2419	2189	90
1984	2422	2240	90
1985	2463	2292	93
1986	2467	2347	95
1987	2484	2402	97
1988	2502	2459	98

Mai trebuie adăugat faptul că ţările vest-europene produc cu circa 40% peste necesar, pe care îl exportă, în timp ce S.U.A. se menţine de mulţi ani în poziţia de importator de bioxid de titan, ca şi multe alte ţări mai puţin industrializate şi care nu dispun de zăcăminte proprii de minereuri de titan. Probabil că pînă la sfîrşitul actualului deceniu se vor analiza măsurile necesare eliminării noxelor provocate de fabricarea bioxidului de titan, chiar dacă acestea se vor repercuta asupra costurilor de fabricaţie şi, în mod inerent, şi asupra preţului de vînzare a bioxidului de titan.

Dar aşa cum omenirea nu mai poate renunţa acum la utilizarea bioxidului de titan nici în industria hîrtiei sau a produselor peliculogene şi nici în cea a cauciucului sau cosmetică, nu mai poate accepta deteriorarea agravantă a mediului înconjurător ca urmare a fabricaţiei acestui produs astfel încît această fabricaţie va trebui realizată în condiţii corespunzătoare.

ECN 1129/1984, Sulphur 172/1984.

M. L.

Noi detalii privind fabricarea polietilenei liniare de mică densitate prin procedeul British Petroleum

Polietilena liniară de mică densitate se obţine prin procedeul British Petroleum printr-un proces de polimerizare în fază gazoasă în pat fluidizat, în care menţinerea particulelor de polimer în reactor în timpul creşterii acestora se realizează cu ajutorul unui curent de etilenă, alte olefine şi hidrogen. Gazele ce se evacuează din reactor pe la partea superioară a acestuia, sînt răcite cu ajutorul unui schimbător de căldură, în care acestea cedează căldura de reacţie. După răcire, gazele sînt reciclate cu ajutorul unui compresor.

Granulele de polietilenă rezultate în reactor sînt separate de circuitul de gaze şi trimise la depozitare. Polietilena rezultată în acest procedeu poate fi sub formă de granule sau de pelete. Acest procedeu a fost industrializat pentru prima dată la Lavera, în anul 1975, folosind un catalizator Ziegler superactiv. Avantajul principal al acestui catalizator constă în faptul că cu ajutorul lui se poate obţine o largă gamă de produse, modificînd numai parametrii

de reacție în timpul procesului de polimerizare. De exemplu, prin schimbarea raportului de presiuni dintre comonomer și etilenă se obțin polimeri cu densități de la 0,965 la 0,910, iar prin variația conținutului în hidrogen a amestecului de gaze din reactor, se obțin polimeri cu greutățile moleculare dorite.

Toate aceste avantaje demonstrează pe deplin superioritatea catalizatorilor de tip Ziegler în procesul de polimerizare a etilenei, dar utilizarea lor în procedee cu pat fluidizat implică o serie de măsuri din care cele mai importante sînt:

— asigurarea omogenității patului fluidizat;

— controlul prelucrării căldurii de reacție.

Pentru a îmbunătăți omogenitatea patului fluidizat, în general, se mărește viteza de fluidizare. În afara unor studii teoretice foarte ample, o serie de parametri ai reactorului au fost determinați experimental. În ceea ce privește căldura de reacție, aceasta este cedată gazelor ce constituie agentul fluidizant și care, după separarea granulelor, este răcit înainte de a fi reintrodus în reactor cu ajutorul unui compresor.

O importanță deosebită în prelucrarea căldurii de reacție o are și forma și mărimea granulelor de catalizatori. Cu cît temperatura de reacție crește, crește și viteza de reacție la o creștere liniară a temperaturii, creșterea căldurii degajate fiind exponențială. În aceste condiții, existente de altfel la majoritatea sistemelor catalitice de polimerizare, apare riscul unei așa-numite „explozii termice", în care particulele de polimer format se topesc. Catalizatorul folosit în procedeul British Petroleum nu are un asemenea comportament, viteza de reacție nefiind influențată de variația temperaturii, în aceeași măsură ca în alte procese catalitice.

Hydroc. Proc. 5/1984.

M. L.

Ingineria genetică în agricultură

Un grup de experți aparținînd companiei DNA Plant Technology, Corp. au publicat în anul trecut un studiu cu privire la contribuția ingineriei genetice în agricultură, din care rezultă că, pe plan mondial, aceasta va aduce un aport suplimentar anual estimat la 5 mrd. $ peste un deceniu, și de 20 mrd. $ anual peste două decenii, ca urmare a introducerii de noi procedee biotehnologice, ca clonarea de celule somatice cu variații genetice, clonare cu gameți, fuziune celulară sau propagare clonală.

Aceste tehnologii permit organizarea obținerii unor noi mutanți genetici și reducerea timpului necesar realizării unor noi varietăți de plante, la jumătate. Din același studiu, se desprinde concluzia că tehnicile de recombinare a DNA la plante, care sînt în fază de cercetare fundamentală, vor trece în faza de cercetare aplicată în agricultură abia în cursul deceniului următor.

În continuare se prezintă succint rezultatele obținute în ultimii ani cu ajutorul procedeelor biotehnologice enumerate, precum și perspectivele ce se deschid agriculturii în viitorul apropiat.

În ceea ce privește primul grup de tehnologii, și anume, acela al clonării de celule somatice, în ultimul timp, s-au pus la punct tehnici de introducere a unor variații genetice la plantele folosite în agricultură prin culturi de țesuturi aplicate la frunze, tulpini sau rădăcini. Această tehnică permite o reducere cu peste jumătate a timpului necesar obținerii unor noi varietăți de plante, în comparație cu procedeele convenționale. Pînă în prezent, prin această tehnică s-au obținut noi varietăți superioare de tomate, tutun, ovăz, porumb, grîu și orez.

Variațiile genetice în noile plante apar ca rezultat atît al variațiilor preexistente în țesuturile fostei plante donoare, cît și a variațiilor induse prin celulele introduse în cultură. La aceste modificări în integritatea genomului intervin două trepte importante de selecție, și anume, o selecție generată de compoziția mediului de cultură și o selecție de seră, în care plantele regenerate din celule sînt capabile să se dezvolte normal, dînd fructe și semințe. Pe această cale, se elimină plante cu deficiențe genetice de bază.

Din plantele regenerate, se culeg semințele care sînt folosite la o nouă cultură, din care se selecționează liniile reproducătoare.

Prin această tehnologie s-au efectuat mai multe mutații de gene în soiurile reproducătoare din diferite varietăți de tomate. Din cercetările făcute, s-au identificat 13 gene, fiecare avînd o influență diferită asupra plantelor, ca rezistența la *Fusarium oxisporum*, culoarea florilor și a fructelor, deficiențe în clorofilă, viteza de creștere a plantelor etc. Cercetările în acest domeniu continuă pe linia obținerii unor soiuri noi de tomate de mărime și culoare uniformă, aromate și rezistente la depozitare. De asemenea, se urmărește evoluția conținutului în substanțe solide, a conținutului de zaharuri, aciditatea etc. Clonarea cu gameți este o tehnologie de recuperare și selectare prin cultura polenului de la plante hibride care conțin informații genetice de la cele două soiuri din care au provenit. Plantele haploide rezultate pot fi folosite la realizarea unei noi linii de reproducători, care exprimă cel mai bine caracterul fiecăruia din cele două soiuri de bază. Pentru donarea de gameți, polenul este scos din plantele crescute în sere și transferate mediului de cultură. Plantele haploide rezultate sînt apoi tratate pentru dublarea numărului de cromozomi, în vederea obținerii unei linii reproducătoare cu două copii din toate genele. Aceste plante haploide duble sînt foarte utile în menținerea unui nou soi, în special la cereale care se pot regenera prin clonarea cu gameți mult mai ușor decît prin celelalte tehnologii genetice. În S.U.A. și în Japonia, s-au obținut pe această linie noi soiuri rezistente la boli. În R. P. Chineză s-au obținut noi soiuri de orez (Hua Yu nr. 1 și 2) care s-au dovedit a avea o mare adaptabilitate în cultură, precum și o rezistență sporită la bacterii.

Prin aceeași metodă, specialiștii chinezi au realizat și noi soiuri de grîu (Jingdan 2288) și de tutun (Danyu 1). Cercetătorii chinezi speră să obțină, în continuare, noi hibrizi cu caracteristici dorite, cu ajutorul acestei metode.

Cea de-a treia tehnologie genetică folosită în agricultură este cea de fuziune celulară, care permite combinarea diferitelor celule de plante pentru obținerea unor noi hibrizi. În unele cazuri, prin această tehnologie se pot obține hibrizi care nu pot fi obținuți prin procedeele de hibridizare convențională.

În această tehnologie, membranele celulelor plantelor sînt hidrolizate pe cale enzimatică, obținîndu-se astfel celule fără membrane (protoplaste), care sînt mai ușor de manipulat. Un amestec de protoplaste izolate este supus mai întîi unui tratament chimic care include și un tratament cu polietilen glicol și introdus apoi într-un mediu de cultură potrivit, care permite recuperarea unor noi hibrizi.

Acest procedeu este limitat la acele specii care sînt capabile să regenereze plante din protoplaste și a fost folosit la obținerea unor noi hibrizi între tutun și specii înrudite.

În general, hibrizii somatici obținuți prin fuziunea celulară conțin un amestec uniform de informații genetice de la cele două soiuri din care provin, așa încît această tehnică permite obținerea unor soiuri cu proprietăți noi, care nu se pot obține prin metodele convenționale. În unele cazuri, nucleele celor două soiuri din care provin hibrizii nu fuzionează, formîndu-se așa-numiții hibrizi citoplasmici, în care se obțin noi proprietăți ca: o rezistență superioară la îmbolnăviri, o rezistență mărită la erbicide etc.

De aceea, se afirmă că, în comparație cu celelalte metode, aceasta deschide calea către noi varietăți de plante. Pe această linie, s-au realizat hibrizi de tutun cu o rezistență deosebită la viruși, tomate, morcovi, rapiță, cartofi etc. Propagarea clonală este cea de-a patra tehnologie genetică folosită în agricultura modernă, ea permițînd selecționarea plantelor care reține proprietățile genetice ale soiurilor din care provin noii hibrizi. În general, este o metodă folosită pentru obținerea mai multor exemplare de plante selecționate prin procedeele anterior descrise. Această metodă este folosită la reproducerea unor hibrizi care sînt prea costisitori de obținut prin metodele uzuale sau la acele plante ale căror semințe prezintă o putere de germinare slabă.

Ca aplicații practice ale acestei tehnici, este menționat un nou soi de căpșuni cu randamente deosebit de bune, un nou soi de cartof rezistent la virusuri și noi soiuri de trestie de zahăr.

În propagarea clonală, regenerarea plantelor din celule se realizează pe două căi, și anume, prin organogeneză, sau prin

embriogeneză somatică. Propagarea clonală prin embriogeneză somatică permite obținerea de noi embrioni, pe scară industrială. În acest scop, în prezent, se desfășoară ample cercetări în vederea adaptării unor reactoare uzuale la producția a milioane de celule de plante sau de embrioni, în proces continuu, sau la cerere. Cercetările efectuate pînă în prezent și mai ales rezultatele obținute permit să se tragă concluzia că dezvoltarea embrionilor plantelor poate fi controlată pentru prevenirea unei germinări premature sau a unei maturări anormale.

În acest domeniu, se preconizează chiar o însămînțare directă a embrionilor (fabricați în bioreactoare) în terenurile de cultură prin sisteme mecanizate similare (și îmbunătățite) celor folosite în agricultura din Anglia pentru însămînțarea semințelor pregerminate.

O altă variantă tehnologică, de asemenea în curs de cercetare, este aceea a unor semințe artificiale ce conțin embrionii și substanțele nutritive necesare în capsule ce pot fi implantate mecanizat în sol. Se apreciază că cele patru tehnologii descrise se vor extinde rapid în toate țările, la majoritatea culturilor în anii imediat următori, creînd sporuri deosebite de recoltă, atît din punct de vedere cantitativ cît și din punct de vedere calitativ.

ECN 1130/1984.

M. L.

• cooperare - dezvoltare

Societatea Nitram Chemical Inc. a încheiat un contract cu Societatea Barnard and Burk Group, Inc., pentru o dezvoltare în valoare de 8,6 mil. dolari a instalațiilor de acid azotic de la Tampa, Florida cu o capacitate de 90 000 t/an și alta de 156 000 t/an, intrate în funcțiune în anul 1964 și, respectiv, în anul 1977. Echipamentul existent va fi înlocuit pentru a crește randamentul și a recupera energia adițională. În plus, va fi instalat un sistem de generator care funcționează cu turbină de abur, pentru a recupera suficientă energie.

Nitrogen, nr. 150, iul-aug. 1984, p. 13

L.B.

În Egipt, Societatea Semadco va construi o instalație nouă de amoniac, la Suez, care va înlocui vechea instalație cu o capacitate de 30 t/zi, construită în anul 1951. Noua instalație va avea o capacitate de 400—500 t/zi, și va utiliza tehnologiile KTI și ICI AMV.

Nitrogen, nr. 150, iul-aug. 1984, p. 13

L.B.

În Tailanda, Societatea National Fertilizer Corp, a proiectat să construiască un complex de îngrășăminte în valoare de 770 mil. dolari la Mab Ta Pud, în provincia Rayong. Complexul va cuprinde o instalație pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 244 000 t/an, una pentru producerea ureei, cu o capacitate de 152 000 t/an, una pentru producerea acidului sulfuric, cu o capacitate de 719 000 t/an, una pentru producerea acidului fosforic, cu o capaccitate de 238 000 t/an și una pentru producerea îngrășămintelor DAP/MAP/NPK, cu o capacitate de 924 000 t/an. În plus se va mai construi o instalație de MAP pulverizat cu o capacitate de 63 000 t/an. Instalațiile sînt prevăzute să intre în funcțiune în acest an.

Nitrogen, nr. 150, iul. aug. 1984. p. 15

L.B,

Un nou filtru va fi instalat de către Societatea Babcock Woodall-Duckham la instalația de acid fosforic, cu o capacitate de 45 000 t/an P_2O_5, de la Leith, a societății Scottesh Agricultural Industries. Noul filtru UCEGO a fost pus la punct de Societatea Rhône-Poulenc, în special pentru producerea acidului fosforic, și el permite să se obțină o producție mai mare (55 000 t/an P_2O_5), cu o eficiență mai mare și la prețuri de producție și întreținere mai scăzute.

Fertilizer International, nr. 182, iun. 1984, p. 16

L.B.

Societatea elvețiană Ammonia Casale va reamenaja instalația de amoniac a societății Bangladesh Chemical Industries Corp. (BCIC) de la Fenchuganj. Lucrările vor costa 464 200 dolari și vor fi gata în acest an. Societatea elvețiană va procura tehnologia know-how-ul și toate materialele necesare recondiționării. Capacitatea instalației, care este de 490 000 t/an N, nu va fi mărită în această fază, urmînd ca în a doua fază să fie mărită cu 30%, la aproximativ 64 000 t/an.

Fretilizer International, nr. 183, iul. 1984, p. 18

L.B.

Societatea Sirycon Ltd. din Londra a terminat lucrările la instalația de acid sulfuric a societății Nitrogenous Fertilizers Industry SA de la Otolemais din nordul Greciei. A fost încorporat un nou sistem de absorbție Sirycon, cu îmbunătățiri de recuperare a căldurii, ceea ce a dus la o creștere cu aproximativ 10% a capacității originale de 119 000 t/an.

Sulphur, nr. 173, iul-aug. 1984, p. 11

L.B.

În Franța, la Lannemezan, societatea Atochem a mărit capacitatea de producție a hidratului de hidrazină la 7 000 t/an în anul 1984 și la 8 000 t/an în acest an. Investiția totală va fi de 20 mil. FF. Societatea va utiliza propriul procedeu care utilizează apa oxigenată în loc de hipoclorit de sodiu, pentru a oxida amoniacul.

ECN, nr. 1135, iul. 1984, p. 26

L.B.

Societatea Zimmer AG din Frankfurt va construi 3 instalații de producere a poliesterilor în Tailanda, una pentru Societatea Shinkong Synthetic Fibres, la Taoyuan, iar două pentru societatea Hualon Corp, la Tou Fen. Instalația de policondensare a societății Shinkong va utiliza procedeul continuu al lui Zimmer, care este caracterizat printr-un singur reactor de policondensare cu disc, cu o capacitate de 120 t/zi polimer poliesteric. Ca materie primă se va utiliza acid tereftalic pur și etilenglicol. Prima instalație a societății Hualon de policondensare continuă va avea o capacitate de 120 t/zi, iar cealaltă va fi o instalație de filare cu viteză mare, pentru 45 t/zi fire orientate parțial.

ECN, nr. 1135, iul. 1984, p. 31

L.B.

În Suedia, Societatea Alby Klorat va cheltui aproximativ 25 mil. dolari pentru a construi o nouă instalație pentru fabricarea cloratului de sodiu la Valleyfield Quebec-Canada. Instalația va avea o capacitate de 50 000 t/an și va intra în funcțiune în anul 1986. Cloratul de sodiu se va utiliza în special pentru albirea hîrtiei și celulozei.

ECN, nr. 1135, iul. 1984, p. 31

L.B.

Societatea ICI a anunțat că va dubla capacitatea sa din Anglia pentru fabricarea poliestersulfonelor cu performanță mare-Victrex și a polieterecetonelor termoplastice, la 2 000 t/an. Lucrările de extindere de la uzinele Hillhouse vor începe imediat și instalațiile vor intra în funcțiune în acest an necesitînd o investiție de aproximativ 2 mil. lire.

ECN, nr. 1135, iul. 1984, p 34

L.B.

Două societăți europene, Alendia și Solvay, au anunțat extinderea capacității lor de fabricare a polipropilenei. Astfel, societatea Acudia din Spania va extinde instalația de la Puertollano cu 80 000 t/an, pentru producerea homopolimerilor de polipropilenă și a copolimerilor etilenă—propilenă. Noile instalații vor intra în funcțiune în anul 1986. Societatea Solvay își va mări, de asemenea, capacitatea sa de fabricare a polipropilenei de la Sarralbe de la 105 000 la 130 000 t/an. Acest proiect va costa 90 mil. FF.

ECN, nr. 1137, iul. 1984, p. 26

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Cu privire la sistemul fier-mangan-azot. Înainte de examinarea sistemului Fe-Mn-N, subiectul articolului prezentat, s-au indicat unele consideraţii cu privire la sistemele Fe-N şi Mn-N. La sistemul Fe-Mn, autorii s-au referit la diagrama de stare, care prezintă în intervalul de temperatură interesant (circa 700–900 K) un cîmp γ flancat de două cîmpuri bifazice, în care faza γ este în echilibrul respectiv cu două soluţii solide extreme, α-Mn şi α-Fe. Au fost studiate relaţii de echilibru în stare solidă între fazele care apar în sistemul ternar Fe-Me-N. Au fost identificate limitele cîmpului de compoziţie pentru soluţiile solide de tip α $(Fe, Mn)_2N_{1-x}$, hexagonal, şi de tip α $(Mn, Fe)_4N$, cubic. Se prezintă schema secţiunii la 773 K a diagramei ternare Fe-Mn-N.

BURDESE, A., FIRRAO, D., ROLANDO, P. şi ROSSO, M., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 456—459.

E.B.

Dependenţa vîscozitate-temperatură la decalinele cis şi trans. S-a determinat dependenţa viscozităţii de temperatură la decalina *cis* şi *trans*, în domeniul de temperatură 25–100°C. Rezultatele arată analogia dintre procesele privind vîscozitatea şi vaporizarea. Descreşterea vîscozităţii cu temperatura este mai mică pentru izomerul *trans* decît pentru *cis*, deoarece capacitatea termică a sa în fază gazoasă este mai mică decît în fază lichidă. S-a verificat experimental incrementul negativ al capacităţii termice (ΔC_{lichid}) *cis* – *trans* la trecerea de la izomerul mai puţin stabil la cel mai stabil. Incrementul pozitiv al capacităţii termice pentru gaz (ΔC_{gaz})*cis* → *trans* rezultă din consideraţii teoretice mecanic-cuantice legate de geometria izomerilor şi bazate pe contribuţiile vibraţionale şi rotaţionale la capacitatea termică.

NUZZI, M., Riv. dei Comb., **38**, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 211—217.

T.S

Difuziunea acidului sulfuric în soluţii apoase. Lucrarea prezintă un studiu asupra difuziunii acidului sulfuric în soluţii apoase în domeniul de concentraţii 0,00035–0,2 mol dm^{-1}, la 25°C, utilizînd o tehnică conductometrică. S-a constatat că la concentraţiile cele mai joase, disocierea sulfatului acid la sulfat şi hidrogen provoacă o creştere importantă a vitezei de difuziune a acidului sulfuric. Au fost stabilite expresiile care permit prevederea efectului concentraţiei asupra coeficientului de difuziune în funcţie de mobilităţile ionilor care difuzează şi de gradul de disociere a bisulfatului. Tratarea comportă corecţii electroforetice ce au fost deduse din teoria Onsager-Fuoss referitoare la electroliţi multiionici asimetrici. Se observă că la concentraţii scăzute, la care se aplică teoria, coeficienţii de difuziune observaţi au valori mai scăzute decît cele prevăzute.

LEAIST, D. G., Can. J. Chem., **62**, nr. 9, sept. 1984, p. 1692—1697.

T.S.

Cu privire la metastabilitatea la cristalizare a unor săruri. S-a constatat că sulfatul de sodiu anhidru, peste o anumită temperatură, cristalizează formînd numai cristale de dimensiuni foarte mici. Energia superficială a unui cristal are influenţă asupra diametrului minim al nucleelor care se obţin la o anumită suprasaturare. Existenţa (demonstrată experimental pentru lichide) unei corelaţii între energia superficială şi efectul termic a sugerat ideea unei caracteristici comune ale substanţelor care manifestă asemenea proprietate, anume că ele cristalizează cu absorbţie de căldură, fenomen contrar celui întîlnit la majoritatea substanţelor. Rezultatele experimentale au confirmat că, în afară de Na_2CO_3–H_2O, al cărui comportament a fost menţionat şi pentru Na_2SO_4 şi $FeSO_4 \cdot H_2O$ există o temperatură la care aproape dispare intervalul de metastabilitate, curba de saturare şi de suprasaturare se apropie aproape de încrucişare. Toate sărurile care cristalizează din soluţie cu absorbţie de căldură, la o temperatură definită, cristalizează numai sub formă de nuclee. Pentru determinări a fost perfecţionată o procedură experimentală, întroducîndu-se analiza termică pentru a face posibilă evaluarea începerii nucleaţiei.

FASOLI, U., ONOFRIO, M. şi PRATI GAGLIA, M. P., Chim. Ind (Milano), **66**, nr. 7—8, iul.-aug., 1984, p. 461—466.

E.B.

Comportarea redox şi proprietăţile electrocromice ale unor pelicule de polipirol în soluţii apoase. Autorii au studiat proprietăţile electrochimice ale unor pelicule de polipirol în soluţii apoase conţinînd numai un electrolit şi au găsit că aceste pelicule manifestă comportare redox similară aceleia în soluţii de acetonitril. Peliculele de polipirol au fost obţinute prin polimerizare anodică a pirolului pe sticlă acoperită cu Pt sau SnO_2. În reacţia redox are loc un transfer de anioni ai electrolitului în şi de la peliculă. Pătrunderea anionilor bivalenţi în peliculă are loc în două etape, pe cînd cea a anionilor monovalenţi se petrece într-o singură etapă. În timpul reacţiei redox a peliculei se observă o modificare de culoare a peliculei. Această modificare de culoare a fost studiată în funcţie de potenţialul de electrod şi de sarcina consumată în timpul reacţiei redox.

KUWABATA, S., YONEYAMA, H. şi TAMURA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 8, aug. 1984, p. 2247—2253.

E.B.

Efectul solventului asupra disocierii ionului *p*-nitroanilină. Făcînd apel la măsurători spectrofotometrice şi operînd la 25°C, s-a studiat constanta termodinamică de disociere ($_sK$) a ionului *p*-nitroanilină (BH^+) în soluţii apoase care conţin 20, 40, 60 şi 80% în greutate acetonitril (ACN). Utilizînd valoarea solubilităţii la 25°C, s-au evaluat energiile standard de disociere Gibbs, G_t^0 (B), ale *p*-nitroanilinei (B) în apă şi în alţi solvenţi. S-au comparat rezutatele obţinute pe amestecul dipolar protic/aprotic H_2O + ACN cu cele obţinute anterior pentru amestecurile apoase ale unui solvent protic (H_2O + etilenglicol) şi raportate în literatură. S-a discutat efectul solventului în termeni de energii de tranfer standard Gibbs, G_t^0, din apă în amestecuri apoase de cosolvenţi organici, pentru baze libere (B), pentru clorhidraţi BHCl şi pentru HCl.

DE, A. L. şi DE, T. K., Can. J. Chem., **62**, nr. 9, sept. 1984, p. 1776—1779.

T.S.

Noi idei asupra mecanismului de acţiune a aditivilor pentru uleiuri detergent-dispersanţi (DD). Mecanismul de acţiune a aditivilor se explică prin stabilizarea dispersiilor coloidale în ulei prin intermediul: a) stabilizării componenţelor contaminante în medii polare în miezul micelelor; b) stabilizării componentelor insolubile (particule de carbon) de un strat micelar solvatat. Straturile adsorbite-solvatate sînt generate datorită heterocoagulării dispersiilor nestabile de particule de carbon şi dispersiei micelare stabile de aditivi DD. Dispersii stabilizatoare de aditivi pot fi soluţii micelare pure, precum şi solubilizate (microemulsii). Existenţa stratului micelar pe particule de carbon a fost dovedită prin metoda difracţiei de raze X în unghi mic. Sistemele, care sînt generate în acest mod, sînt structuri coloidale periodice locale. Stabilitatea lor se explică prin teoria DLVO şi teoria stabilizării sterice a dispersiilor coloidale datorită diminuării adîncimii minimului secundar de atracţie şi emergenţă a barierei sterice în urma interacţiunii alchililor aditivilor.

GLAVATY, O. L., MARCHENKO, A. I., KRAVCHOOK, G. G. şi GLAVATY, E. V., Acta Chim. Hung., **116**, nr. 4, aug. 1984, p. 367—375.

A.W.

Mecanisme de hidroliză pentru acilhidrazine. Date privind vitezele de hidroliză a unor acil- şi benzoilhidrazine, obţinute prin variaţia compoziţiei mediului în amestecuri de soluţii apoase de acid sulfuric, au fost prelucrate prin metoda acidităţii în exces. S-au identificat două mecanisme de hidroliză care implică un al doilea transfer de proton la substratul monoprotonat. În primul mecanism, acest transfer, care se face la oxigen, este etapa

determinantă de reacţie în mediu acid diluat şi este urmat de atacul unei molecule de apă printr-o hidroliză de tip A-2, care va fi etapa determinantă în mediu acid mai concentrat. La acidităţi ridicate ionul sulfat acid devine nucleofil. Al doilea mecanism, observat la concentraţii de acid şi mai ridicate implică protonarea la azot în etapa determinantă.

COX, R. A. şi YATES, K., Can. J. Chem., 62, nr. 8, aug. 1984, p. 1613—1617.

T.S.

Polietilenă de joasă presiune: procedee mai simple prin sisteme catalitice foarte active. În ultimii 15 ani s-a înregistrat un progres enorm în domeniul catalizei Ziegler pentru fabricarea polietilenei (HDPE = high density polyethilene). Cheia la procedeele moderne este disponibilitatea unui sistem catalitic adecvat, foarte activ. Nu există un sistem catalitic foarte activ, universal aplicabil, ci, pentru fiecare procedeu industrial, un sistem catalitic optim. Fiecare din asemenea sisteme catalitice trebuie să fie adecvat pentru obţinerea unei palete largi de produse, adică masa moleculară medie, repartiţia maselor moleculare şi densitatea potrivită prin copolimerizare cu 1-olefine trebuie să poată fi variate în limitele cerute de folosirea produselor. În articol este prezentat şi discutat modul de lucru al acestor sisteme catalitice pentru procedeele moderne de obţinere de HDPE. Întrucît polimerizarea este determinată mai ales de mărimi cinetice, s-a insistat asupra proceselor chimice care au loc pe centrele active ale catalizatorului, dezvoltîndu-se un model al proceselor chimice ce descrie bine faptele experimentale în cadrul limitelor erorilor.

BÖHM, L., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 9, sept. 1984, p. 674—684.

E.B.

Măsurători de adsorbţie în timpul izomerizării catalitice a pentenelor şi 2-metil-1-pentenei peste KC_{24}. În studiul lor, autorii şi-au concentrat atenţia asupra caracteristicilor catalitice a KC_{24} pentru izomerizarea pentenelor. În timpul reacţiei a fost măsurată absorbţia. S-a constatat că peste KC_{24} au loc o migrare a dublei legături şi o izomerizare *cis-trans*. Nu s-a observat, însă, o izomerizare de schelet. Au fost determinate constantele de viteză relative şi energiile de activare ale reacţiilor. S-a conclus că selectivitatea catalitică a KC_{24} pentru izomerizarea pentenelor este similară celeia pentru butene. Din raportul iniţial *cis-trans* se deduce că reacţia se desfăşoară printr-un mecanism prin intermediul unui anion alil. Izomerizarea competitivă relevă că 1-pentena este mai reactivă decît 2-metil-1-pentena, ceea ce se explică prin faptul că viteza şi/sau cantitatea de 1-pentenă în timpul reacţiei competitive sînt mai mari decît în cazul 2-metil-1-pentenei.

TSUCHIYA, S., YAMAMOTO, S. şi IMAMURA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 8, aug. 1984, p. 2037—2039.

E.B

CATALIZĂ

Izomerizarea ciclohexenei pe catalizatori de Al_2O_3 şi $AlPO_4-Al_2O_3$. S-a studiat izomerizarea ciclohexenei într-un reactor microcatalitic în puls, utilizînd Al_2O_3 şi $AlPO_4-Al_2O_3$ drept catalizatori. Cu ajutorul modelelor cinetice ale lui Basset şi Habgood s-au calculat constantele aparente de viteză şi energiile aparente de activare. Studiile de selectivitate au condus la concluzia că 1-metilciclo-pentena şi 3-metilciclopentena sînt produse competitive, cu o cinetică de ordinul 1. Constantele de viteză şi, de asemenea, selectivitatea la 1-metilciclopentenă cresc cu mărirea numărului de centre acide şi a acidităţii acestor centre. Măsurătorile au fost efectuate prin adsorbţia ireversibilă a anilinei în ciclohexan, la 298 K, utilizînd o metodă spectrofotometrică. Modelul de reacţie paralel, propus pentru catalizatorii de $AlPO_4$, corespunde în mod satisfăcător atît cu vitezele cît şi cu selectivităţile observate la utilizarea catalizatorilor Al_2O_3 şi $AlPO_4-Al_2O_3$.

CAMPELO, J. M., GARCIA, A. ş. a., Can. J. Chem., 62, nr. 8, aug. 1984, p. 1455—1458.

T.S.

Influenţa metalelor alcaline asupra selectivităţii catalizatorilor de vanadiu pentru oxidarea antracenului pînă la 9,10—antrachinonă. S-a cercetat influenţa adaosurilor de metale alcaline asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorilor din sistemul $V_2O_5-KOH-Me_2SO_4-FeSO_4-MnSO_4$, depuşi pe un suport pe bază de $Al_2O_3 + SiO_2$, utilizat în procesul de oxidare a antracenului pînă la 9,10-antrachinonă, la temperaturi de lucru cuprinse între 340 şi 440°C. S-a stabilit că în sistemul menţionat activitatea şi selectivitatea catalizatorilor de vanadiu descreşte în seria metalelor alcaline promotoare (Me) invers proporţional cu creşterea numărului de ordine al metalului alcalin în tabloul periodic, respectiv $Rb \geqslant Li > Cs > Na \geqslant K$. Se prezintă date experimentale cu privire la influenţa fenomenului de supraîncălzire a catalizatorilor asupra formării unor produse secundare în procesul de obţinere a 9,10-antrachinonei.

VYMĚTAL, J., NOREK, J. şi ČERMÁK, V., Chem. Prům., 34/59, nr. 9. sept., 1984, p. 467—471.

G.G.

Efectele suportului asupra adsorbţiei şi disocierii CO, precum şi a reactivităţii cărbunelui superficial pe catalizatori de Rh. Autorii au studiat adsorbţia, desorbţia şi disocierea CO pe catalizatori de Rh pe un suport, prin spectroscopie în IR, tehnica de impulsuri, desorbţie termică şi spectroscopie de reacţie cu temperatura programată. Au studiat de asemenea, reactivitatea cărbunelui superficial rezultat în urma disproporţionării CO. S-a acordat o atenţie deosebită efectelor exercitate de suporţi (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO) asupra proceselor menţionate. Spectrele în IR ale CO adsorbit pe diferitele probe de Rh la 300 K sînt aproape identice, comun lor fiind apariţia benzii de absorbţie caracteristică pentru CO cu structură geamănă. Temperatura de desorbţie a CO, $T_{max} = 463-473$ K, a fost aceeaşi practic pentru toate probele. Efectul suportului asupra disocierii CO pe Rh scade în ordinea: TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, MgO. Conform rezultatelor obţinute prin spectroscopia de reacţie cu temperatura programată, în cursul disocierii CO se formează diferite tipuri de cărbune. Raportul dintre aceste tipuri de cărbune depinde de temperatura de formare a lor, cît şi de tratamentul lor termic. Cărbunele superficial reacţionează cu hidrogenul la temperatura cea mai scăzută în cazul Rh/TiO_2, dar îmbătrînirea cărbunelui este cea mai rapidă tot pe această probă. Energia de activare a hidrogenării cărbunelui activ superficial a crescut în ordinea Rh/TiO_2, Rh/Al_2O_3 şi Rh/SiO_2.

ERDÖHELYI, A. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, 90, nr. 7. iul. 1984, p. 315—325.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea Pt în catalizatori cu ajutorul unui arc electric stabilizat. Pentru determinarea conţinutului de Pt în catalizatori $Pt/Ir-Al_2O_3$ (suport) se folosesc în prezent fotometria, absorbţia atomică şi fluorescenţa Röntgen. Metodele respective au, însă, anumite limitări. Autorii propun în acest scop arcul electric stabilizat în cascadă. Arcul electric stabilizat în cascadă reprezintă o formă a plasmelor în cocurent. Aparatura folosită pentru măsurători concordă principial cu cea folosită la analiza elementară prin spectrometrie de emisie atomică cu o plasmă în cocurent stabilizată în cascade. Proba dizolvată se adaugă plasmei sub formă de aerosol. Domeniul liniei de analiză Pt(I) 265,9 nm este lipsit de interferenţe cauzate de componentele probei. Limita de identificare prin metoda propusă este 1 p.p.m. Pt; domeniul liniar 1—200 p.p.m. Pt; devierea standard relativă constant 2%; durata unei analize circa 10 min. Faţă de metoda fotometrică uzuală, determinarea Pt cu arc electric stabilizat în cascadă durează mult mai puţin, deoarece nu mai este necesară separarea Pt de Ir. Datorită lipsei de interferenţe, au putut fi folosite aceleaşi probe etalon de Pt şi Pt/Ir. Limita de identificare este comparabilă cu cea pentru absorbţia atomică şi fotometrie.

HEBISCH, R., DOERFFEL, K., BOHM, D. şi KULEV, I., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 10, oct. 1984, p. 429—430.

E.B

Determinarea conținutului de argint al aliajelor prin titrare potențiometrică, utilizînd principiul de titrare Gay-Lussac. Articolul tratează determinarea argintului în argint pur și în aliaje de argint, cu o deviație standard relativă de 0,03%, respectiv 0,03—0,04%. Metoda elaborată se bazează pe o combinație dintre principiul de titrare Gay-Lussac, detectarea potențiometrică a punctului final utilizînd electrodul selectiv de ioni Ag^+, precum și tehnica titrării automate. Ea conține caracteristicile favorabile ale tuturor celor trei componente, deci efectul perturbant este micșorat, detectarea punctului final este mai sensibilă și obiectivă, sînt exploatate avantajele oferite de cantitatea de probă aleasă în mod corespunzător, de efectul de mărire a preciziei analitice al celor două soluții standard de concentrații diferite, de convenienta și viteza tehnicilor de titrare automată. Autorul a arătat de asemenea că prezența de ioni Pd^{2+} provoacă, la determinarea potențiometrică a Ag^+, o eroare pozitivă și indică modul de înlăturare a acesteia. Utilizarea pentru titrare a soluției standard de clorură de sodiu este considerată optimă de autor.

DEBRECZENI, J., Magy. Kém. Folyóirat 90, nr. 7, iul. 1984, p. 295—299
A.W.

Determinarea prin metodă termochimică a cromului în cromite și în magnezite cu conținut de crom. A fost elaborată o nouă metodă termochimică pentru determinarea cantitativă a cromului în unele minereuri (cromite și magnezite cu conținut de crom). Metoda se bazează pe analiza termochimică a probei de minereu, care se supune la topire alcalină cu KOH, urmată de oxidarea cromului cu peroxid de amoniu pînă la Cr (VI) și apoi de reducerea acestuia pînă la Cr (III) cu o soluție de clorură de hidroxilamină. Reacția de reducere se efectuează într-un aparat special (entalpiograf), în care căldura de reacție se transformă direct în variații de potențial electric (în mV), cu ajutorul unui termistor. Conținutul de crom al minereului se citește direct pe o diagramă. Metoda este rapidă și precisă.

ROVNANIKOVA, P. și BRANDŠTETER, J., Chem. Prům., 34/59, nr. 9 sept. 1984, p. 480—482.
G.G.

Compararea metodelor de determinare a borului în moderatorii cu apă grea. S-au comparat cinci metode de analiză aplicate la determinarea borului din moderatorii cu apă grea, și anume: spectrometrie de masă prin diluție izotopică, spectrofotometrie, activare cu neutroni, spectrometrie de emisie atomică în plasmă indusă prin radiofrecvență și potențiometrie cu ajutorul electrozilor selectivi pentru anumiți ioni. Prin fiecare metodă au fost analizate cîte 10 probe. S-a constatat că numai spectrometria de masă permite obținerea preciziei necesare (coeficient de variație mai mic de 1%) pentru probe prelevate în cursul operațiilor inițiale din reactor, dar toate metodele au o precizie suficientă (coeficient de variație mai mic de 10%) pentru probele luate în timpul operațiilor normale.

GREEN, L. W., DAVEY, E. C., ș.a., Can. J. Chem., 62, nr. 8, aug. 1984, p. 1452—1454.
T.S.

Analiza amestecurilor de alcooli. Recent s-a dovedit că metanolul care conține 10—20% alcooli alifatici superiori poate fi adăugat în benzine. Comparativ cu metanolul pur, amestecurile de alcooli sînt caracterizate prin volatilitate superioară și solubilitate sporită, proprietăți ce le recomandă drept componente ideale în carburanții pentru motoarele cu ardere internă. Această constatare a inițiat reinvestigarea sintezei directe a alcoolilor din oxid de carbon și hidrogen. Lucrarea prezintă un procedeu simplu pentru analiza continuă a gazelor și compușilor organici oxigenați obținuți în timpul sintezei metanolului și alcoolilor alfatici superiori din gaz de sinteză.

FORZATTI, P., PASQUON, I. ș.a., Riv. dei Comb., 38, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 207—210.
T.S.

Determinarea directă a elementelor în urme în soluții de poliacrilamidă prin spectrofotometrie de absorbție atomică în flacără, 2. Efectul polimerilor asupra fenomenelor de nebulizare. S-au studiat fenomenele de nebulizare ale soluțiilor de polimeri. S-a tras concluzia, pe baza rezultatelor experimentale, că efectul de matrice nefavorabil al polimerilor poate fi atribuit unei diminuări considerabile a eficienței de nebulizare și prin aceasta, a cantității de substanță care ajunge în flacără. Relațiile propuse pentru descrierea proceselor parțiale de nebulizare nu sînt valabile pentru soluțiile de polimeri, avînd în vedere faptul că aceste soluții au caracteristici de curgere nenewtoniene și sînt viscoelastice. Probabil că rețeaua internă formată prin interacțiunea moleculară este răspunzătoare pentru eficiența slabă de nebulizare a soluțiilor de polimeri. Autorii consideră că fenomenele observate sînt de o valabilitate generală pentru toate metodele de spectroscopie atomică, dacă se utilizează nebulizatoare pneumatice cu cameră de amestecare pentru alimentarea probei în sursa de lumină analitică.

LAKATOS, I. și LAKATOS, J., Acta Chim. Hung., 116, nr. 4, aug. 1984. p. 389—405.
A.W.

Analiza cantitativă a amestecului de reacție rezultat la condensarea acetaldolică. Pentru controlul condensării acetaldolice este necesară stabilirea compoziției amestecului de reacție rezultat, care conține acetaldehidă, apă, acetaldol, crotonaldehidă și alte produse de condensare. În articol sînt prezentate rezultatele cercetărilor cu privire la compoziția unui asemenea amestec și se propune o metodă cantitativă de analiză. Apa și acetaldehida au fost determinate prin cromatografie de gaze, crotonaldehida a fost stabilită cu ajutorul metodei cu brom, conținutul total de compuși CHO a fost determinat prin metoda cu hidroxilamină sau prin metoda cu bisulfit de sodiu, iar acetaldolul a fost calculat ca diferență dintre conținutul total de compuși CHO și conținuturile de acetaldehidă și crotonaldehidă. Rezultatele obținute arată că prin combinarea de metode chimice și de cromatografie de gaze se poate efectua cu exactitate satisfăcătoare analiza amestecului de reacție obținut la condensarea acetaldolică.

PANKOVA. M., WITSCHEVA, G., ANEVA, S., PAPASOVA, D., KOVATSCHEVA, K. și DOBREVA, D., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 9, sept. 1984, p. 389—391.
E.B.

HPLC și fosfolipide. 1. Considerații generale. Partea I a acestei serii conține problemele majore și considerații generale privind utilizările posibile ale HPLC (cromatografie lichidă de înaltă presiune) la analiza fosfolipidelor. Se discută problemele ivite și se trece în revistă literatura existentă. Se descriu diferite sisteme de separare prin HPLC și metode de detectare pentru fosfolipide, inclusiv avantajele și dezavantajele lor relative. Concluziile articolului sînt următoarele: o analiză complet satisfăcătoare a fosfolipidelor prin HPLC este posibilă numai cu îngrădiri severe. Cea mai importantă delimitare este aceea că, în cazul detectoarelor disponibile în mod curent, trebuie preparată o probă—etalon, care reprezintă cît mai fidel fosfolipidele prezente în probele de analizat, cu privire la gradul de nesaturare și compoziția acizilor grași. În majoritatea cazurilor, acest lucru nu este practic ori nu este deloc posibil pentru lucrările de rutină cu clasa fosfolipidelor. Noi tipuri de detectoare de transport FID, precum și detectoare enzimatice sînt în curs de testare pentru analize de fosfolipide. Prin HPLC cu fază inversă este posibil să se lucreze cu fosfolipide individuale cu o compoziție specificată de acizi grași. Totuși, în multe cazuri, fosfolipida respectivă nu este disponibilă la puritatea și în cantitățile necesare pentru etalonarea în HPLC.

AITZEZMÜLLER, K., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 8, aug. 1984, p. 318—322.
A.W

Tendinţe în analiza benzinelor. Lucrarea cuprinde o descriere generală a posibilităţilor de analiză a alcoolilor, metil *terţ*-butil-eterului, benzenului şi suma compuşilor aromatici folosind cromatografia de gaze şi de lichide, spectroscopia în infraroşu şi rezonanţa magnetică nucleară. Sînt precizate metodele deja standardizate. De asemenea se menţionează reacţiile calitative simple pentru determinarea alcoolilor în benzine. Sînt prezentate în concluzii avantajele şi dezavantajele metodelor descrise, din punctul de vedere al preciziei, duratei şi posibilităţilor de automatizare.

SCHINDLBAUER, H. şi TLUSTOS, R., Erdoel Erdgas, nr. 11, noiem, 1984, p. 384—388.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteze ale (π-fluorenil) şi (π-pirolil)taliu(I)-lui şi reacţiile lor de transfer de grup cu (π-C_5H_5)$TiCl_3$/(π-C_5H_5)$ZrCl_3$. Sulfatul talos reacţionează cu fluorinida de sodiu şi pirolida de sodiu în tetrahidrofuran, dînd (π-fluorenil)taliu(I), respectiv (π-pirolil)taliu(I), cristale galben-închise. Reacţiile (π-fluorenil)taliu(I)-lui şi (π-pirolil) taliu(I)-lui cu (π-C_5H_5)$TiCl_3$ şi (π-C_5H_5)$ZrCl_3$ în raportul stoichiometric 1 : 1 duce la formarea de (π-C_5H_5) (π-$C_{13}H_9$) $TiCl_2$, (π-C_5H_5) (π-C_4H_4N)$TiCl_2$, (π-C_5H_5)—(π-$C_{13}H_9$) $ZrCl_2$ şi (π-C_5H_5) (π-C_4H_4N)$ZrCl_2$. Compuşii au fost caracterizaţi prin analiză elementară, determinări de masă moleculară, măsurători de conductanţă, studii în IR şi de rezonanţă magnetică de proton.

SHARMA, A. K. şi KAUSHIK, N. K., Acta Chim. Hung., **116**, nr. 4, aug. 1984, p. 361—365.

A.W.

Extragerea organomercurului cu 8-chinolinol în benzen. Organomercurul (II) formează cu 8-chinolinol două specii de complecşi solubili în apă, una din acestea putînd fi extrasă într-un solvent inert, cum este benzenul. Formarea unor complecşi, solubili în apă, de etilmercur (II), $EtHg^+$, *n*-propilmercur (II), *n*-$PrHg^+$, şi *n*-butilmercur (II), *n*-$BuHg^+$, cu 8-chilonilol a fost prezentată într-un studiu anterior. În prezentul articol sînt arătate cercetările cu privire la extragerea 8-chinolinaţilor de $EtHg^+$, *n*-$PrHg^+$, *n*-$BuHg^+$ şi fenilmercur (II), $PhHg^+$, în benzen, precum şi formarea de complecşi între RHg^+ şi OH^- sau ioni de fosfat. Studiile au confirmat că nu are loc o coextragere de specii neutre electric RHgOH în benzen. S-a stabilit că RHg^+ formează complecşi 1 : 1 atît cu HPO_4^{2-}, cît şi cu PO_4^{3-}. Sînt indicate constantele de formare a complecşilor RHg^+.

SUGIMOTO, T., NAITO, K. şi TAKEI, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 8, aug. 1984, p. 2271—2275.

E.B.

Oxidarea sulfatului de fier (II) cu amestecuri de dioxid de sulf şi oxigen. În prezentul studiu au fost efectuate o serie de teste pentru investigarea comportării la oxidare a fierului (II) cu amestecuri SO_2/O_2, în soluţii acide. S-a folosit un percolator cu aer comprimat, la temperaturi de 25—50°C, şi domeniu de *p*H de 0—3,0. Din rezultatele experimentale s-au tras următoarele concluzii: viteza de oxidare a fierului (II) cu amestecuri SO_2/O_2 este independentă de concentraţiile de oxigen şi fier (II); dar este direct proporţională cu cantitatea de acid sulfuros oxidat; influenţa modificărilor de *p*H şi de temperatură asupra vitezei de reacţie este nesemnificativă: valoarea raportului molar Fe^{2+} oxidat/SO_2 oxidat este 1,3—2,0 la *p*H cuprins între 0,5 şi 2,0; unii intermediari de reacţie formaţi în reacţia dintre acidul sulfuros şi oxigen au rol semnificativ la oxidarea fierului (II); în condiţiile de reacţie folosite nu are loc o reacţie între fierul (III) şi sulfit acid. Drept mecanism de reacţie se propune o reacţie înlănţuită prin radicali liberi în care HSO_5^- oxidează fierul (II).

SATO, T., GOTO, T., OKABE, T. şi LAWSON, F., Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, nr. 8, aug. 1984, p. 2082—2086.

E.B.

Caracterizarea unui nou antiacid gastric cristalin sintetic, Almagat. Se descrie un nou hidroxicarbonat de aluminiu-magneziu hidratat, cu formula empirică $Al_2\ Mg_6\ (OH)_{14}(CO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$. Deşi benzile de difracţie cu raze X ale unui amestec de gel de hidroxid de aluminiu, hidroxid de magneziu şi carbonat de magneziu, în proporţii echivalente cu cele din Almagat, sînt comparabile cu cele obţinute în cazul difracţiei cu raze X a Almagatului, fiind atribuite compuşilor de magneziu, noul preparat nu este un amestec din aceşti compuşi. De asemenea, analiza prin difracţie cu raze X a formelor polimorfe de hidroxid de aluminiu şi a altor compuşi de aluminiu şi magneziu înrudiţi, reliefează că acestea sînt diferite de cele ale Almagatului. Spectrul de difracţie cu raze X indică diferenţierea de alte preparate antiacide şi o structură cristalină din straturi de brucit, în care magneziul este înlocuit prin aluminiu în raportul 3 : 1, interpuse cu straturi încărcate negativ conţinînd ioni carbonat şi apă. Analiza în IR sugerează că ionul carbonat este legat coordinativ cu ambele metale, iar analiza termică diferenţială demonstrează că Almagatul are o bună stabilitate termică. Rezultatele analizelor chimice evidenţiază că raporturile molare sînt în concordanţă cu formula empirică. Spectrul obţinut prin calorimetrie diferenţială şi insolubilitatea în soluţie de hidroxid de sodiu confirmă că Almagat este mai stabil decît gelurile de hidroxid de aluminiu amorf şi are o capacitate rapidă de neutralizare a acidităţii.

MORAGUES, J. ş.a., Arzn. Forsch./Drug Res., 34, nr. 10, a, oct. 1984 p. 1346—1349.

M.M.

CHIMIE ORGANICĂ

Efectul izomeriei de structură asupra comportării compuşilor heterociclici la spectrometrie de masă. 2. Efecte orto la fragmentarea derivaţilor arilici ai 2H- şi 4H-1,3-benztiazinelor. Autorii au studiat fragmentarea la spectrometria de masă a două serii de izomeri de schelet, a 6,7-dimetoxi-2-R-4H- şi a 6,7-dimetoxi-4-2H-1,3-benztiazinelor (R = Me, Ph, *o*-ClPh, *p*-MePh) şi a cîtorva derivaţi β-lactamici obţinuţi prin reacţii de cicloadiţie. Fragmentarea primară a tipului de izomer 2-R-4H este extrem de selectivă; independent de calitatea lui R, constă mai ales în desfacerea heterociclului într-un proces retro-Diels-Alder (pierdere de R—CN). Compuşii 4—R—2H se comportă cu totul diferit, într-un mod surprinzător. La fragmentarea lor nu are loc pierdere de R—CN şi în cazul R = aril, procesul de descompunere principal, primar, este pierderea din grupa R a unui atom de hidrogen respectiv a unui substituent din poziţie *orto*, Acest proces este interpretat de autori ca fiind o reacţie de *orto*-substituţie intramoleculară, datorită interacţiunii dintre grupa aril (R) şi atomul de sulf. Ea este precedată de scindarea legăturii S—C_2 eterociclului (o rearanjare a ionului molecular) şi duce la un ion de produs cu un schelet stabil de inel condensat. La derivaţii *o*-MePh s-a pus în evidenţă şi un efect *orto* „neobişnuit", independent de izomeria scheletului, care apare în ambele cazuri. Fragmentarea cicloaducţilor studiaţi sub acţiunea unui impact de electroni este de asemenea de mare selectivitate. Prima treaptă a descompunerii este o reacţie retrosintetică (proces retro-Diels-Alder) ducînd la ioni cu structura ionilor moleculari ai benzotiazinei iniţiale, fapt relevat de descompunerea ulterioară a acestora. Rezultatele obţinute ar putea fi utile la elucidarea problemelor structurale ale unor compuşi înrudiţi. prin spectrometrie de masă.

TAMÁS, J., SZABÓ, J., FODOR, L. şi BERNÁTH, G., Magy. Kém. Folyoirat, 90, nr. 7, iul. 1984, p. 325—330.

A.W.

Citeva proprietăţi caracteristice ale amestecului de 2-butanonă + tripropilamină. Autorii au examinat densitatea, vîscozitatea, permitivitatea relativă statică măsurată la frecvenţa de 1 MHz, conductanţa specifică (calculată din unghiul de pierdere) a amestecului de 2-butanonă + tripropilamină, la temperaturile de 293,15 şi 313,15 K. Ei au determinat de asemenea, într-un aparat cu sistem

circulatoriu, datele de echilibru vapori-lichid ale amestecului, la temperaturile de 313,15 şi 333,95 K. Studiul proprietăţilor de exces la amestecare arată că în amestec se formează în cantităţi considerabile complecşi de asociere amină-enol şi sub acţiunea tripropilaminei echilibrul ceto-enol se deplasează în sensul enolizării. Se poate dovedi că, asupra caracteristicilor fizico-chimice studiate, transformarea ceto-enol şi formarea ulterioară a produsului de asociere amină-enol exercită o acţiune evidentă Procesul total este exoterm şi este însoţit de contracţie, de scăderea entropiei, cît şi de micşorarea momentului dipol mediu al amestecului. În acelaşi timp, vîscozitatea creşte într-o mică măsură, iar conductibilitatea specifică a amestecului creşte considerabil, deoarece complexul de asociere format poate disocia electrolitic. Imaginea fizică menţionată este confirmată calitativ de analiza funcţiilor exprimînd proprietăţile de exces termodinamice la amestecare.

RATKOVICS, F. şi HAJÓS-SZIKSZAY, É.. Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 7, iul. 1984, p. 289—295.

A.W.

Bromoclorurarea alchenelor cu ionul diclorbromat(1−).1. Autorii au studiat reacţiile alchenelor cu clor, în prezenţă de bromură de tetrabutilamoniu, şi au stabilit că sistemul reprezintă un nou agent convenabil de bromoclorurare. Reacţia alchenelor cu ionul de diclorbromat(1−) format în sistem ar avea loc prin BrCl rezultat ca intermediar posibil, considerînd sistemul:

$$R_4N^+Br^- + Cl_2 \rightleftharpoons R_4N^+BrCl_2^- \rightleftharpoons R_4N^+Cl^- + BrCl$$

Sînt descrise în detaliu produsele obţinute din reacţia stirenului cu sistemul de bromoclorurare, aplicabilităţile bromoclorurării pentru sinteze, precum şi aspecte mecaniciste ale reacţiei.

NEGORO, T. şi IKEDA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 8, aug. 1984, p. 2111—2115.

E.B.

Adiţia, iniţiată de radiaţii UV, a unor compuşi tiolici funcţionalizaţi pe polibutadiene lichide. Polibutadienele lichide (PBL), avînd structura fie 1,2 fie 1,4 *cis* sau *trans*, constituie un substrat reactiv pentru diferite reacţii, care pot conduce atît la o modificare structurală, cît şi la întroducere în moleculă, mai ales cînd este prezentă o nesaturare, a unor grupe funcţionale speciale, ceea ce face moleculă adecvată unor aplicaţii specifice. Autorii au studiat reacţiile pe PBL a unor compuşi tiolici (acidul mercaptoacetic, acidul 3-mercaptopropionic, 2-mercaptoetanol), care conţin grupe funcţionale reactive (oxidrili, carboxili), înducerea fiind făcută de radiaţii UV, în prezenţă de fotoiniţiatori (benzofenonă, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona). S-a constatat că adiţia acidului mercaptoacetic şi acidului 3-mercaptopropionic pe PBL, în prezenţa de radiaţii UV, urmează o desfăşurare cinetică complexă. Pentru aceste sisteme, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona este un fotoiniţiator mai activ decît benzofenona. Acidul mercaptoacetic este mai reactiv decît acidul 2-mercaptopropionic. Nesaturarea 1,2 prezentă în PBL este mai reactivă decît nesaturarea 1,4 (*cis* sau *trans*), dar mai puţin reactivă decît dubla legătură prezentă în 1-octenă. La sistemul 2-mercaptoetanol/PBL, studiul reacţiei fotoinduse este mai complicat datorită unei reacţii concomitente, probabil de natură radicalică, care are loc chiar în absenţă de radiaţii UV şi de fotoiniţiator. Pentru toate sistemele studiate au fost puse la punct condiţiile de reacţie pentru realizarea randamentelor optime. Se conclude că reacţia „tiol-enă", indusă de radiaţii UV, la temperatură normală, poate fi aplicată la funcţionalizare PBL cu ajutorul unor compuşi tiolici conţinînd grupă oxidril sau carboxil şi conduce, în condiţii optime, la întroducerea aproape cantitativă a acestor grupe funcţionale în molecula oligomerului.

PRIOLA, A., FERRERO, F., GOZZELINO, G. şi PANETTI, M., Chim, Ind. (Milano), **66**, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 471—476.

E.B.

Obţinerea selectivă a *p*-diclorbenzenului din clorbenzen. S-a studiat posibilitatea obţinerii *p*-diclorbenzenului prin procedeul descompunerii clorurii de *p*-clorbenzensulfonil rezultate prin clorosulfonarea selectivă a clorbenzenului în soluţie de clorură de sulfuril, în prezenţă de 2,2′-azo-bis(izobutironitril) (AIBN) şi hexametilentetramină (hexamină, metenamină). S-au determinat parametrii optimi ai clorosulfonării şi ai descompunerii. S-a găsit, prin determinări cinetice, că rolul hexametilentetraminei în descompunerea prin clorura de sulfuril a clorurii de *p*-clorbenzensulfonil este accelerarea discocierii termice a AIBN. S-au determinat ordinul reacţiei de descompunere globale şi energia sa aparentă de activare. Valoarea acesteia din urmă este de 87,51 kJ mol^{-1}. Energia de activare a disocierii AIBN calculată din curbele experimentale de descompunere a clorurii de *p*-clorbenzensulfonil este mai mică decît cea dată în literatură pentru disocierea termică spontană a AIBN. Acest fapt confirmă de asemenea efectul de accelerare al hexametilentetraminei.

BUZÁS, I., SZOTYORY, L. şi UJHIDY, A., Acta Chim. Hung., **116**, nr. 4, aug. 1984, p. 353—360.

A.W.

Sinteza unor noi compuşi conţinînd un schelet de tetrahidro-izochinolină, cu acţiune asupra sistemului nervos central şi studiul reacţiilor lor chimice. 1-Aril-1,4-dihidro-3(2H)-izochinolinonele sînt materii prime indicate pentru sinteza a noi tipuri de medicamente cu efect anticonvulsiv, 1-(4′-alchilaminoacilamino)-1,4-dihidro-3(2H)-izochinolinonele, precum şi a diferite sisteme noi ciclice conţinînd scheletul de 1,4-dihidro-3(2H)-izochinolinonă (benzodiazepindionă, derivaţi triazolici şi triazepinici). Derivaţii 2-carbamoilici prezintă o interesantă desfacere de ciclu cu aminele şi o reducere selectivă, dependentă de structură, cu hidruri metalice ($LiAlH_4$, B_2H_6). Reactivitatea crescută a grupei 4-metilenice permite condensări carbonilice; mecanismul de reacţie a fost studiat folosind compuşi marcaţi. Derivaţii 4-hidroxi-iminici obţinuţi prin nitrozarea 1,4-dihidro-3(2H)-izochinolinonelor au fost utilizaţi pentru prepararea unor noi derivaţi 4-amino-tetrahidro-izochinolinici şi a altor derivaţi substituiţi.

DEÁK, GY., Magy. Kém. Lapja, **39**, nr. 7, iul. 1984, p. 285—296.

A.W.

Complexarea clorpromazinei prin transfer de sarcină în prezenţa iodului. S-a studiat interacţiunea moleculară între iod şi clorpromazină, cu ajutorul microscopiei electronice. Iodul formează cu clorpromazina un complex cu transfer de sarcină cu stoichiometria 1 : 1, de tip n-π. Valorile constantei de formare (K_c la 20°C = 3166±19 L mol^{-1}) şi parametrii termodinamici ($\Delta H°$ = −11,12±0,11 kcal mol^{-1}, $\Delta S°$ = −22,29±0,38 cal $mol^{-1}K^{-1}$) demonstrează o interacţiune donor-acceptor puternică, similară cu cea obţinută în cazul aminelor terţiare. Constanta de formare este comparată cu cele obţinute pentru molecule antitiroidiene. Clorpromazina nu pare să aibă efect asupra ciclului intratiroidian al iodului.

ABSIL, A. C., BUXERAUD, J. şi RABY, C., Can. J. Chem., **62**, nr. 9, sept. 1984, p. 1807—1811.

T.S.

Sinteza Valperinolului şi a unor 3-aminometil derivaţi de 2,9-dioxatriciclo [4,3,1,0] decan din Ditrovaltrat. Prin reacţia dintre 3S-iodmetil-4S-acetoxi-8R-metoxil-10-metilen-2,9-dioxatriciclo [4, 3, 1, 0]decan şi piperididină şe obţine 3 R — piperidinmetil 4S — hidroxi-8R metoxi 10 metilen 2,9—dioxatriciclo [4,3,1,0] decantare, prin hidrogenare catalitică cu Ra Ni/NaOH în MeOH, formează un amestec de compuşi metilaţi. Aceştia nu au putut fi separaţi şi nici prin recristalizarea sărurilor (clorhidrat şi tartrat) nu s-au obţinut produse unitare.

Separarea epimerilor s-a realizat în cele din urmă prin schimbarea celor două faze de reacţie, care a permis să aibă loc aminoliza. Prin hidrogenarea catalitică a 3S-iodmetil-4S-acetoxi-8R-metoxi-10-metilen-2,9-dioxatriciclo [4, 3, 1,0]decan cu ajutorul PtO_2/H_2 în ester acetic s-a putut hidrogena dubla legătură exociclică obţinîndu-se funcţia halogen. Compusul 3S-iodmetil-4S-acetoxi-8R-metoxi-10R-metil-2,9-dioxatriciclo [4, 3, 1, 0]decan s-a obţinut în stare pură prin cromatografie pe coloană utilizînd ca substanţă de eluţie un amestec de eter şi *n*-hexan. Transformarea acestui compus

cu piperidină în prezenţa carbonatului acid de sodiu sau a iodurii de cupru conduce la formarea unor amine. Sarea formată în continuare cu acid tartric în etanol permite obţinerea compuşilor finali. În mod analog, prin aminoliza compusului 3S-iodmetil-4S-acetoxi-8R-metoxil-10R-metil-2,9-dioxatriciclo [4, 3, 10]decan cu amine secundare corespunzătoare şi formarea în continuare a sării se obţin o serie de alte produse. Derivaţii 3-aminometil de 2,9-dioxatriciclo [4, 3, 1, 0]decan pot fi sintetizaţi, trecînd prin etapa de aminare, plecînd de la (1R, 3S, 4S, 6R, 7S, 8R, 10R)-iodmetil-4-acetoxi-8-metoxi-10-metil 2,9-dioxatricilo [4, 3, 1, 0]decan sau (1R, 3S, 4S, 6R, 7S, 8R)-3-iodmetil-4-acetoxi-8-metoxi-10-metilen-2,9-dioxatriciclo [4, 3, 1, 0]decan, care pot fi obţinute din didrovaltrat.

THIES, P. W., ASAI, A., BAN, I., DAVID, S. şi FINNER, E., Arzneim Forsch./Drug. Res., **34**, nr. 11, noiem 1984, p. 1460—1463

M.M.

Sinteza unui puternic inhibitor al enzimei de convertire angiotensină: acid 2-[N-[(S-1-etoxicarbonil-3-fenilpropil]-L-alanil]-(1S, 3S, 5S)-2-azabiciclo [3.3.0]-3-carboxilic (Hoe 498). În sinteza compusului Hoe 498 se folosesc doi intermediari cheie: un acid carboxilic şi un derivat aminic biciclic care, prin tratare cu peptidă, conduce la obţinerea benzilesterului acestui compus, fără racemizare. Produsul rezultă în formă cristalină prin clivajul hidrogenolitic al esterului obţinut. Acidul carboxilic (Hoe 498) se sintetizează prin reacţia de tip Michael a 3-benzoacrilatului de etil cu benzilesterul L-alaninei şi hidrogenarea benzilesterului obţinut. Compusul Hoe 498 are cinci centre asimetrice în configuraţia S (după cum s-a constatat prin analiza cu raze X a derivatului său dioxopiperazinic) şi este un puternic inhibitor al enzimei angiotensină, cu o biodisponibilitate şi farmacocinetică îmbunătăţită, ca urmare a metodei de sinteză utilizată.

TEETZ, V., GEIGER R., HENNING, R. şi URBACH, H., Arzneim. Forsch./Drug. Res., 34, nr. 10 b, oct. 1984, p. 1399—1401.

M.M.

Baza chimică a compuşilor para-amino. Se examinează structura compuşilor cu grupare aminică în poziţia *para* avînd în vedere recentele dermatite de contact pe care aceştia le pot cauza. Aceşti compuşi pot fi consideraţi ca fiind derivaţi de la amoniac prin substituţia a 1, 2 sau 3 atomi de hidrogen. Din această grupă se analizează o serie de compuşi *para*-amino-benzenici, o serie de *para*-aminosulfonamide (agenţi hipoglicemici orali) şi doi agenţi edulcoranţi (zaharina şi ciclamatul de calciu). Formula structurală a acestor substanţe reliefează că toate substanţele sînt compuşi sulfonamidici dar numai carbutamida este un compus *para*-amino.

Agenţii edulcoranţi sînt consideraţi compuşi *para*-aminosulfanamidici. Sucaryl, menţionat ca un compus *para*-aminosulfonamidic, are aceeaşi structură chimică ca şi ciclamatul de calciu sau ciclamatul de sodiu. Ciclamatul de calciu şi ciclamatul de sodiu sînt strîns înrudiţi prin porţiunea de ciclamat. Ciclamatul conţine o amină la ciclohexan şi nu la ciclul benzenic; în plus există hidrogen numai în poziţia opusă, două caracteristici a căror lipsă face ca acest compus să nu fie considerat un compus *para*-amino. Legătura dintre amină şi gruparea SO_2 este ca şi la sulfonamidă, dar în cazul de faţă este un sulfamat. Nici zaharina nu este un compus *para*-amino, gruparea amino făcînd parte dintr-un ciclu de 5 atomi. Pe de altă parte, zaharina este o sulfonamidă. Avînd în vedere hipersensibilitatea la compuşii *para*-amino, se impune o clasificare corectă a acestora.

BRUZE, M. Dermatosen in Beruf und Umwelt, **32**, nr. 5, 1984, p. 174—175

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Folosirea computerilor în inginerie chimică. Problemele rezultate în legătură cu aplicarea computerilor în inginerie chimică sînt atît de complexe încît aici nu se poate da o imagine completă a întregului domeniu. În articol s-a încercat să se desprindă din marele număr de posibilităţi de aplicare raţională a computerilor trei linii directoare, importante şi actuale, dîndu-se, pe bază de exemple, esenţa acestor linii directoare. Este vorba de aplicarea microprocesoarelor la realizarea unor procedee complicate de măsurare, distribuirea „inteligenţei" în reţelele computerilor şi folosirea unor procesoare specializate. Se recomandă ca acolo unde nu se pun probleme clar separabile să se introducă pentru fiecare parte în sine stătătoare a proiectului un microprocesor propriu. Sînt arătate avantajele, dar şi greutăţile întîmpinate la rezolvarea problemelor legate de proiect.

LÜBBERT, A., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 10, oct. 1984, p. 744—752.

E.B.

Influenţa vitezei fluxului de pompare asupra hidrodinamicii sistemelor gaz-lichid agitate. În lucrarea lor, autorii au arătat primii că viteza fluxului de pompare într-un sistem agitat prin gaz poate fi considerat, în primă aproximare, proporţională cu raportul dintre consumul de putere şi pierderea de căldură. Ei au folosit viteza fluxului de pompare pentru a corela rezultatele lor cu tranziţia între regimurile de încărcare cu gaz şi cel de aerare totală. Viteza fluxului de pompare a fost folosită şi pentru a corela recircularea gazului cu captarea de gaz. Au fost luate în considerare atît datele experimentale obţinute de autori anterior cît şi datele publicate de alţi autori. Au fost examinate două sisteme gaz—lichid (aer—apă şi aer—etilenglicol) şi s-a folosit un agitator cu o unică formă şi simetrie.

SICARDI, S., CONTI, R. şi BALDI, G., Ing. Chim. Ital., **20**, nr. 7—8. iul-aug. 1984, p. 70—74.

E.B.

Program combinat pentru optimizarea unor procese şi sisteme de inginerie chimică. Proiectarea şi dirijarea unor procese, aparate şi maşini de inginerie chimică, precum şi a unor întregi sisteme de inginerie chimică conduc în majoritatea cazurilor la probleme statistice, neliniare, de optimizare. Pentru rezolvarea unor asemenea probleme a fost dezvoltat un program combinat. Procesul de rezolvare a problemelor de optimizare se poate împărţi în trei etape: localizarea soluţiei globale; realizarea domeniului de convergenţă a soluţiei globale; stabilirea soluţiei exacte prin căutarea funcţiei vizate în partea din domeniul de convergenţă în care este posibilă o aproximare pătratică, cu suficientă exactitate. Pentru rezolvarea problemelor în cele trei etape au fost testaţi diferiţi algoritmi, şi în parte chiar modificaţi. Programul combinat propus se bazează pe un procedeu de căutare la întîmplare adaptiv, un procedeu complex modificat, un procedeu de gradienţi reduşi şi un procedeu de gradienţi conjugaţi. Sistemul de program a fost aplicat pentru rezolvarea unui număr mai mare de probleme de optimizare, tratîndu-se probleme atît scalare, cît şi vectoriale.

POLIMER, L. şi GRUHN, G., Chem. Tech. (Leipzig), **36**, nr. 9, sept. 1984, p. 358—363.

E.B.

Criterii pentru alegerea reactoarelor folosite la măsurători de cinetică chimică. Alegerea unui tip de reactor (fie discontinuu fie continuu, ultimul putînd fi tubular sau cu agitare) este fundamentală pentru unităţi industriale şi depinde de reactanţi, produse rezultate şi catalizatori, precum şi de productivitate, selectivitate, consumul de energie şi considerente economice. Ea este la fel de importantă la scară de laborator şi pilot unde reactoare experimentale sînt folosite la identificarea fenomenelor determinante de viteză în sisteme chimice şi la măsurarea cineticilor chimice. Atît literatura ştiinţifică, cît şi experienţa în cercetarea directă au confirmat că există diferenţe de loc neglijabile la măsurătorile cinetice ale unor sisteme chimice cînd se folosesc diferite tipuri de reactoare. Evaluarea constantelor de cinetică chimică poate fi influenţată de măsurători inexacte ale concentraţiilor de reactanţi la alimentarea reactorului sau a produselor de reacţii la descărcare, de posibile fluctuaţii ale vitezelor lor de curgere, precum şi de o inexactă estimare a hidrodinamicii reactorului. Autorii au efectuat o cercetare teoretică pentru a putea evalua în ce măsură aceste erori influenţează constantele chimice, dînd şi o serie de

diagrame pentru condiţii variate de lucru. Se conclude că în multe cazuri particulare este necesară folosirea reactorului cu agitare şi funcţionare continuă pentru măsurători de cinetică chimică; totuşi, reactorul tubular şi funcţionare continuă pare să dea rezultate mai exacte cînd sînt de aşteptat erori semnificative la evaluarea vitezei fluxului de alimentare şi a concentraţiei.

GIANETTO, A., MAZZARINO, I. şi JANNIBELLO, A., Ing. Chim. Ital., 20, nr. 7—8, iul.-aug. 1984, p. 60—65.

E.B.

Sisteme pentru încărcarea şi descărcarea de materiale solide în şi din camere sub presiune. Toate procesele de inginerie chimică la care apare problema introducerii sau scoaterii de materiale solide din încăperi avînd presiune diferită se deosebesc între ele în ceea ce privesc condiţiile mediului sau cele limită. Astfel, la încărcarea sau descărcarea de solide sub formă de praf sau granule din camere cu presiune mai mare sau mai mică se pun probleme legate de faptul că materialul trebuie să-şi păstreze calităţile, cum sînt granulaţia sau comportarea la curgere, trasportul lui din încăperi de diferite presiuni să fie cît mai continuu, să nu aibă loc schimb de gaze, presiunea în cameră să nu varieze etc. În articol sînt discutate sistemele pentru încărcarea şi descărcarea de materiale solide în şi din camere cu presiune diferită de cea a mediului ambiant. Este prezentat un sistem nou pentru scoaterea continuă a unor turte dintr-un filtru sub presiune care răspunde la următoarele cerinţe: în cadrul variaţiilor proprietăţilor produsului are funcţionare sigură; poate fi folosit pentru diferite produse; pierderea de gaze este minimă; construcţia sistemului este simplă.

STAHL, W. şi STADLER, R., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 10, oct. 1984, p. 755—768.

E.B.

Cristalizarea prin precipitare. Sînt prezentate cele mai noi date teoretice privind cristalizarea prin precipitare, proces avînd o mare importanţă aplicativă în industria chimică. Se analizează bazele termodinamice ale procesului şi se dau ecuaţiile care descriu nuclearizarea omogenă şi eterogenă, procesele de creştere a cristalelor din soluţii şi cinetica procesului de precipitare. Datele teoretice prezentate sînt utile pentru proiectarea utilajelor specifice pentru procesul de cristalizare prin precipitare.

SOHNEL, O., Chem. Prům., 34/59, nr. 10, oct. 1984, p. 505—514.

G.G.

Modelarea cu ajutorul lanţurilor Marcow a unor procese de reacţie, respectiv de adsorbţie, controlate de difuziune. În lucrări anterioare, autorii au arătat că pentru înţelegerea teoretică a unor procese de reacţie şi de adsorbţie, controlate de difuziune, este deosebit de adecvată modelarea stohastică cu ajutorul lanţurilor Marcow deoarece conduce la o simplificare a relaţiilor pentru modelarea procesului. Premisa este descompunerea spaţială a spaţiului în care se desfăşoară procesul, interpretabilă fizic. Dacă modelarea matematică se face pe baza unor asemenea modele stohastice discrete, atunci relaţiile diferenţiale parţiale ale legii lui Fick pot fi înlocuite cu relaţii matriceale. Procesele cu coeficienţi de difuziune constanţi pot fi descrise prin lanţuri Marcow omogene, pe cînd cele cu coeficienţi de difuziune neconstanţi, prin lanţuri Marcow neomogene. Comparaţia dintre modelele continue şi modelul discret propus a fost efectuată ţinînd seamă de datele experimentale indicate în literatură pentru diferite procese de reacţie (formarea polialchilentereftalatului) şi de adsorbţie (adsorbţia competitivă a doi coloranţi), controlate de difuziune. Sînt prezentate avantajele modelului stohastic propus.

SCHMIDT-NAAKE, G. şi PIPPEL, W., Chem. Tech., 36, nr. 10, oct. 1984, p. 411—415.

E.B.

Contribuţie la modelarea polimerizării caprolactamei într-un reactor tubular industrial („tub VK"). Polimerizarea caprolactamei în reactoare VK reprezintă un proces parţial, esenţial, la fabricarea fibrelor şi mătăsurilor poliamidice. În comparaţie cu alte polimerizări, procesul se desfăşoară lent, este însoţit de mică dezvoltare de căldură pînă la stabilirea echilibrului de reacţie, dar cinetica de reacţie este complicată. Calculele matematice modelare sînt ca urmare un auxiliar adecvat pentru stabilirea corelaţiilor între parametrii procesului şi ai produsului, mai ales ţinînd seama de abaterile care apar la modificările procesului, în cazul parametrilor procesului şi celor ai produsului. Reactoarele VK manifestă o comportare complicată datorită creşterii vîscozităţii cu durata reacţiei şi montajelor încastrate pentru transferul de căldură. Pe baza măsurătorilor distribuţiei timpului de şedere efectuate la diferite puncte intermediare într-un reactor tubular VK, autorii au stabilit un model cu celule în cascadă pentru polimerizarea industrială a caprolactamei. O comparaţie între calculele pentru condiţii staţionare şi dinamice pe baza modului discret al procesului cu ajutorul lanţurilor Marcow şi parametrii de funcţionare a unor reactoare industriale VK a condus la concordanţă cu parametrii produsului, stabiliţi experimental vîscozitatea relativă a soluţiei, conversie, numărul COOH şi numărul NH_2.

SCHMIDT-NAAKE, G. şi PIPPEL, W., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 10, oct. 1984, p. 407—411.

E.B.

Granularea ureei. Sînt prezentate cele mai importante procedee pentru formarea granulelor de uree: cu tambururi de granulare, cu talere de granulare, în turnuri prill şi cu pat fluidizat. După indicaţiile de literatură şi experienţa autorilor, referitoare la parametrii procesului şi proprietăţile produsului, procedeul cu turnuri prill necesită cel mai mic consum de energie, dar nu permite obţinerea unor granulate din diferite componente, mai ales dispuse în straturi. Procedeu cu pat fluidizat reprezintă o alternativă bună întrucît prezintă posibilitatea obţinerii de granulate cu diametre diferite şi proprietăţi materiale superioare. A fost stabilit un model matematic pentru descrierea granulării ureei în pat fluidizat, pe baza unei metode pentru stabilirea spectrului de repartiţie a particulelor de granulat în aparate cu pat fluidizat cu scoaterea produsului în mod clasant. Circulaţia solidului în patul fluidizat se face prin formare de bule care antrenează solidul pînă la suprafaţa patului fluidizat.

BARUTZKI, J., KRELL, L., KÜNNE, H.-J şi MÖRL, L., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 10, oct. 1984, p. 421—424.

E.B.

Caracteristicile dinamice şi controlul coloanelor de extracţie. Se dă modul de calcul necesar pentru determinarea caracteristicilor dinamice ale coloanelor industriale de extracţie lichid—lichid, stabilit pe baza unui model matematic. Se prezintă modele de calcul pentru controlul funcţionării diferitelor tipuri de coloane de extracţie (de tipul clasic; pulsatoare; vibratoare ş.a.) Modelul matematic propus poate fi utilizat pentru proiectarea coloanelor de extracţie.

HAVLÍČEK, A., SOVORA, H. şi ČERMÁK, J., Chem. Prům., 34/59, nr. 9, sept. 1984, p. 459—462.

G.G.

Mori cu nisip perlat cu un corp de măcinare cu secţiune circulară. În marele domeniu de mori cu bile, maşinile cu corpuri mici de măcinare şi turaţii mari se numesc mori cu perle sau mori cu nisip, în cazul de faţă fiind desemnate ca mori cu nisip perlat. Pornind de la industria lacurilor şi vopselelor, aceste mori au pătruns în toate domeniile de mărunţire fină pe cale umedă. Rezultatele măcinării cu acest tip de mori depind de o serie de parametri ficşi şi variabili. Un rol important revine randamentului energetic, omogenităţii densităţii energiei şi repartiţiei strînse a duratei de măcinare. Pe bază de exemple din stadiul actual al tehnicii se dovedeşte că morile cu nisip perlat cu un corp de măcinare cu secţiune circulară răspund perfect cerinţelor. Sînt prezentate diferite tipuri noi de asemenea mori. De asemenea se fac propuneri de îmbunătăţiri şi construcţii noi pentru morile cu nisip perlat şi corp de măcinare cu secţiune circulară.

ENGELS, K., Farbe Lack, 90, nr. 11, noiem. 1984, p. 910—915.

E.B.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Probleme selecţionate privind producţia de materii prime minerale. Se prezintă o serie de probleme fundamentale legate de producţia şi prelucrarea principalelor materii prime minerale pentru industria chimică, ca: sulf, clorură de sodiu, barită şi gips. Sînt enunţate de asemenea problemele ecologice şi de protecţie a mediului legate de exploatarea şi prelucrarea materiilor prime arătate. Se analizează factorii care condiţionează alegerea tehnologiei de exploatare minieră şi de prelucrare chimică, în funcţie de condiţiile geologice şi ecologice ale zăcămîntului respectiv.

SLIZOWSKI, K., Chemik-R.P.P., 37, nr. 8, aug. 1984, p. 215—221.

G.G.

Materialele pentru confecţionarea catozilor utilizate în celulele de electroliză pentru producerea cloraţilor alcalini. Se descriu materialele metalice folosite pentru fabricarea catozilor din celulele industriale pentru obţinerea electrolitică a cloraţilor de sodiu şi de potasiu şi se arată variaţia parametrilor electrici ai procesului electrochimic în funcţie de natura materialului din care sînt confecţionaţi catozii. Se analizează următoarele materiale: diferite tipuri de oţeluri aliate cu crom, nichel şi molibden; titanul acoperit cu pelicule de paladiu; nichelul. Pe baza datelor de exploatare se apreciază că materialul cel mai indicat pentru catozi îl constituie titanul.

DYLEWSKI, R. şi WALAWSKA, B., Chemik (R.P.P.), 37, nr. 8, aug. 1984, p. 221—224.

G.G.

Piaţa mondială a îngrăşămintelor fosfatice. Se prezintă stadiul actual pe plan mondial al producţiei şi al consumului de îngrăşăminte fosfatice şi de îngrăşăminte complexe cu conţinut de fosfor, pe baza datelor statistice, pe ţări şi continente. Se analizează aspecte legate de solicitarea îngrăşămintelor pe sortimente şi conjunctura mondială a preţurilor. Se remarcă faptul că în perioada 1981—1983 se constată o scădere generală a preţurilor, atît pentru materiile prime fosforoase, cît şi pentru îngrăşămintele fosfatice.

WALLMODEN, W., Chemik (R.P.P.), 37, nr. 8, aug. 1984, p. 211—214.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Cercetări privind degradarea săpunurilor de nichel în cursul hidrogenării uleiului din seminţe de rapiţă. Prezenţa acizilor graşi liberi în uleiurile supuse procesului de întărire duce în general la formare de săpunuri de Ni şi are repercursiuni asupra activităţii catalizatorului de Ni. În prezenta lucrare se cercetează mai întîi solubilitatea stearatului de Ni în ulei vegetal, aceasta crescînd într-un domeniu de temperatură de 80—200°C, de la 0,01 la 0,38 mg Ni/g ulei. În prezenţa unui catalizator de Ni în mediul de reducere cu hidrogen, săpunul de Ni este degradat în prima fază în medie la 80%. Reacţia este reversibilă şi la un conţinut de săpun de Ni cuprins între limitele de solubilitate; starea de echilibru se stabileşte la valoarea medie de 70%. O cantitate mică de săpun de Ni accelerează hidrogenarea. S-a formulat dependenţa constantei de viteză de concentraţia săpunului de Ni.

ZAJÍC, J. şi FILIP, V., Fette-Seifen-Anstrichmittel, 86, nr. 8, aug. 1984, p. 313—318.

A.W.

Probleme de reziduuri la produsele organice clorurate. 3-1,2-Dicloretan şi clorura de vinil. 1,2-Dicloretanul şi clorura de vinil sînt produsele preliminare ale materialului plastic de mare tonaj. PVC, care prezintă cea mai mare importanţă cantitativă dintre produsele organice clorurate. Un interes corespunzător reclamă problemele valorificării reziduurilor de hidrocarburi clorurate şi a acidului clorhidric. Prezentul articol constituie continuarea părţii I „Derivaţi cloruraţi ai metanului") apărute în nr. 6/1984 al acestei reviste. Subiectele tratate în lucrarea de faţă sînt: clorurarea prin adiţie a etilenei; oxiclorurarea etilenei; obţinerea clorurii de vinil prin oxiclorurare integrată; disocierea 1,2-dicloretanului în clorură de vinil şi HCl; produsele reziduale de hidrocarburi clorurate la prepararea clorurii de vinil din etilenă; prelucrarea specială a rezidurilor la „Chemische Werke Hüls AG"; prepararea clorurii de vinil din acetilenă şi etilenă; cuplarea producţiei de clorură de vinil şi de sodă; cantităţile de reziduuri la producţia de clorură de vinil.

SCHULZE, J. şi WEISER, M., Chem. Ind., 107, (XXXVI), nr. 8, aug. 1984, p. 468—474.

A.W.

Extracţia reactivă a acidului salicilic şi a d, 1-fenilalaninei. Extracţiile reactive sînt indicate atunci cînd printr-o extracţie pur fizică nu pot fi realizaţi coeficienţi de repartiţie satisfăcători între faza de cedare şi cea de primire. Se consideră extracţii reactive procesele de extracţie care, prin reacţii chimice, sînt fie accelerate, fie făcute posibile. Reacţia are loc între o componentă reactivă dizolvată într-un solvent secundar şi respectiva componentă de tranziţie. Produsul de reacţie este de regulă o combinaţie a ambelor componente, care este solubilă numai în faza de primire. Extracţia acidului salicilic din soluţii apoase este realizabilă cu Amberlite LA-2, o amină alifatică secundară. Drept solvent secundar se utilizează xilenul. La descrierea procesului global trebuie luate în consideraţie: *1.* extracţia fizică a moleculei de acid salicilic nedisociate; *2.* disociaţia acidului salicilic; *3.* extracţia reactivă a acidului salicilic. Extracţia reactivă a d, l-fenilalaninei din soluţii apoase alcaline cu Adogen 464 dizolvat în xilen decurge ca un contratransport, adică anionii de fenilalanină sînt schimbaţi cu ionii clorură ai clorurii de trioctilmetilamoniu dizolvată în faza organică. În articol se discută gradele de extracţie calculate şi găsite experimental, cinetica de extracţie şi extracţia continuă. Pentru simularea extracţiei continue de acid salicilic s-a utilizat un model care, bazat pe modelul celular, consideră extractorul o cascadă continuă de vase cu agitatoare, în contracurent.

HALWACHS, W., SCHLICHTING, E. şi SCHÜGERL, K., Chem. Ind., 107, (XXXVI), nr. 8, aug. 1984, p. 458—461.

A.W.

Utilizarea cromatografiei cu schimb ionic în cursul izolării şi purificării antibioticelor aminoglicozidice. Autorii prezintă metoda de separare şi purificare prin cromatografie cu schimb ionic aplicată la scară industrială a două familii de antibiotice aminoglicozidice. Separarea componentelor principale formate în cursul fermentaţiei lui *S. fradiae*, a neomicinei B şi C, precum şi a impurităţilor inactive sau cu o activitate antibiotică foarte scăzută a fost efectuată prin sorbţie slab acidă, pe răşină cationitică, şi prin eluţie în două trepte. Componentele cele mai valoroase ale complexului de nebramicină, tobramicina, canamicina B şi apramicina, obţinute prin fermentaţia lui *S. tenebrarius*, au fost separate dintre aproape 20 de factori, utilizînd o răşină cationitică slab acidă, cu granulaţia corespunzătoare, şi printr-o eluţie cu gradient multiplă, judicios aleasă.

BÁLINT, J., FAZEKAS, J. şi MELCZER, I., Magy. Kém. Lapja, 39, nr. 7, iul. 1984, p. 316—320.

A.W.

Eliberare controlată din microcapsule. Eliberarea controlată a medicamentelor din microcapsule, dezvoltată datorită utilizării de noi polimeri, se face pe două direcţii: protecţie şi eliberare. În cazul protecţiei, permeabilitatea polimerilor la lichide, gaze, vapori şi radiaţii este în general însemnată şi poate fi schimbată prin modificarea proprietăţilor fizice sau chimice ale lanţului polimeric. Schimbări pot fi induse prin interacţiune (absorbţie, desorbţie, sorpţie) şi/sau efecte mecanice. Sistemele pentru protecţie pot fi alcătuite din filme polimerice eterogene, poroase (în care mărimea porilor şi viscozitatea mediului ambiant sînt factori de control), şi din filme polimerice omogene, neporoase (în care factorul de control este reprezentat de transportul

prin perete utilizînd un model difuziune/dizolvare. Eliberarea medicamentelor din microcapsule are loc din: a) microcapsule polimerice conţinînd un medicament a cărei eliberare este controlată prin difuziune, degradarea sau erodarea peretelui acestora; b) dispersia soluţiei medicamentoase prin difuziune prin matrice după difuziunea, degradarea sau erodarea peretelui microcapsulei. Se exemplifică încorporarea de medicamente în polimeri biodegradabili: d—norgestrel şi noretisteron în poli-L(lactidă), progesteron în poli-(DL-lactidă)progesteron în poli-(γ-caprolactamă, progesteron în copolimer glutamic, noretindron în poli(ortoester).

Ca materiale de acoperire polimerice se utilizează: copolimer de acetat de etilen-vinil pentru forme farmaceutice incluzînd: înserări oculare cu pilocarpină, implanturi în care dietilstilbestrolul este încorporat într-un film şi filme adezive cu cortizon. Peretele microcapsulei este format în parte din material microporos, pori care conţin un medicament cu viteză controlată de eliberare: policarbonaţi, poliamide, policloreteri, derivaţi de celuloză. Ca matrice polimerice se menţionează: cîmpuri magnetice oscilante pentru reglementarea eliberării insulinei, promedicamente macromoleculare conţinînd adriamicină, acid poli-d, l-glutamic, derivaţi de polietilenglicol ai unor medicamente antiinflamatoare.

TRAISNEL, M. M., Boll. Chim. Farm., 123, nr. 7, iul. 1984, p. 303—312

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Formularea unor probe-limită pentru vopsele fluorescente la lumina zilei. La vopselele fluorescente, odată cu radiaţia reflectată este emisă şi o radiaţie fluorescentă, a cărei energie este absorbită de pigmenţi într-un domeniu spectral avînd undă mai scurtă faţă de radiaţia emisă. Ca urmare, faţă de vopselele obişnuite, măsurătorile spectrometrice ale unor vopsele fluorescente la lumina zilei dau un factor de densitate a radiaţiei spectrale, care este format aditiv din factorul de densitate a radiaţiei reflectate şi factorul de densitate a radiaţiei fluorescente. În timp ce factorul de densitate a radiaţiei reflectate, în cazul vopselei uzuale depinde numai de pigmentul folosit, factorul de densitate a radiaţiei fluorescente depinde şi de radiaţia care excită fluorescenţa, adică de tipul de lumină care iluminează. Ca urmare, stabilirea formulărilor pentru vopsele fluorescente la lumina zilei este mult mai anevoioasă decît cea pentru vopsele obişnuite. Autorul prezintă un procedeu simplu care permite formularea unor probe-limită pentru vopsele fluorescente. Procedeul lucrează cu o matrice de corectură şi permite calcularea formulărilor într-un mic domeniu în jurul unei vopsele iniţiale. El se bazează pe uniformizarea cît mai înaintată a coordonatelor colorimetrice x y şi Y şi nu pe cea a factorilor de densitate de radiaţii.

DÖRING, G., Farbe Lack, 90, nr. 11, noiem., 1984, p. 920—923.

E.B.

Proprietăţi reologice ale vopselelor de protecţie cu peliculă groasă. O extindere a procesului curbelor de maistru. La stabilirea compoziţiilor vopselelor de protecţie cu peliculă groasă trebuie să se ţină seamă şi de proprietăţile lor reologice. În lucrări anterioare, autorii au cercetat influenţa parametrilor de compoziţie (concentraţia agentului tixotropic, concentraţia pigmentului, concentraţia umpluturii etc.) şi a parametrilor de lucru (temperatura) asupra comportării la curgerea în echilibru şi asupra dependenţei de timp a diferitelor vopsele de protecţie cu peliculă groasă. Corelaţii satisfăcătoare au fost obţinute între parametrii reologici şi cei tehnologici referitori la procedeul de aplicarea vopselei şi formarea peliculei acesteia. A fost propus un procedeu bazat pe determinarea „curbei de maistru" viscozitate-tensiune de forfecare pentru caracterizarea comportării la curgere a claselor de vopsele printr-o reprezentare generalizată. În aceste clase a fost modificat numai un parametru dependent de compoziţie. Prin procedeul curbelor de maistru este posibilă stabilirea celei mai bune compoziţii a unei vopsele atunci cînd se cunosc corelaţii între parametrii tehnologici şi cei reologici. În lucrarea de faţă, procedeul curbei de maistru a fost aplicat la cinci clase de vopsele de protecţie din clorcauciuc, modificîndu-se concomitent doi parametri de compoziţie: concentraţia agentului tixotropic şi concentraţia volumică a pigmentului.

LAPASIN, R., PAPO, A. şi TORRIANO, G., Farbe Lack, 90, nr. 10 oct. 1984, p. 835—836.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Obţinerea parafinelor microcristaline. Autorii trec succint în revistă caracteristicile cele mai importante ale parafinelor microcristaline, indică intervenţia lor în fluxurile tehnologice de materiale ale unei uzini tradiţionale de fabricare a lubrifianţilor. Se prezintă tehnologia tradiţională de obţinere a parafinelor microcristaline pe bază de ţiţei şi se expune perfecţionarea, care face posibilă fabricaţia lor cu un consum energetic mult mai favorabil decît cel tradiţional. Ca rezultat al acestei perfecţionări, la o întreprindere din Ungaria a început producţia experimentală, în trimestrul IV/1982, a parafinelor microcristaline, după un procedeu incluzînd o dezuleiere şi deparafinare integrate, în patru trepte, hidrogenare finală şi rafinare cu pămînt decolorant. Se prezintă scala de produse şi experienţa dobîndită în producţia experimentală.

BORSA, GY., FÁSY, M. şi PÁZMÁNYI, G., Magy. Kém. Lapja, 39, nr. 7, iul. 1984, p. 304—308.

A.W.

Comportarea unor metale (grele) la arderea de deşeuri municipale. În R.F.G. rezultă în prezent circa 20 mil. t de gunoaie, din care 1/3, deci circa 7 mil. t sînt arse în 44 de instalaţii avînd diferite debite. Din aceste 7 mil. t de gunoaie rezultă circa 2 mil. t de zgură şi circa 0,2 t mil. cenuşi zburătoare. Zgurile conţin circa 20 000 t zinc şi 10 00 t plumb, iar în cenuşile zburătoare se găsesc aproximativ 3 000 t zinc, 1 000 t plumb şi 50 t cadmiu. Prin gazele reziduale sînt emise circa 5 000 t HCl, 10 000 t SO_2, 10 000 t NO_x, cît şi circa 5 000 t praf fin, conţinînd cu aproximaţie 400 t zinc, 150 t plumb şi pînă la 10 t cadmiu. Mercurul se degajă în atmosferă sub formă gazoasă, în cantităţi pînă la 20 t. Asupra comportării metalelor (grele) în procesul de ardere a gunoaielor municipale există indicaţii, mai mult sau mai puţin teoretice. În articol se discută problematica metalelor grele în diferitele etape ale procesului de ardere a gunoaielor. Se atrage atenţia asupra problemelor legate de faptul că poluanţii nu trebuie transportaţi din aer la apă sau solide. În caz de nevoie, fracţiunile care sînt solubile în mediu slab acid trebuie îndepărtate din cenuşile zburătoare şi supuse unor reacţii chimice, în final fiind imobilizate ca materiale compacte. Arderea trebuie astfel condusă încît să rezulte o zgură inertă care să poată fi reutilizată. Eventual, şi zgurile trebuie supuse unor tratamente chimice.

VOGG, H., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 10, oct. 1984, p. 740—744.

E.B.

(Urmare din nr. 2/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

15. *ACIDUL ACRILIC ŞI ESTERII SĂI**

b. Procedeul Mitsubitshi — Petrochemical

Acest procedeu permite obţinerea acidului acrilic prin oxidarea catalitică a propilenei şi esterificarea acidului rezultat cu diferiţi alcooli.

Acidul acrilic se obţine prin oxidarea cu aer în fază de vapori a propilenei în prezenţa unui catalizator solid, pus la punct de către compania Mitsubitshi. Noul catalizator asigură un randament de peste 87% în acid acrilic, în afara propilenei nereacţionate şi a reciclării acroleinei.

El are o stabilitate foarte bună în prezenţa unor concentraţii mari de propilenă în gazele folosite ca materie primă, iar durata de utilizare este de peste patru ani.

Ca urmare a acestor proprietăţi, concentraţia în propilenă a materiei prime este mai mare decît în procedeele convenţionale, iar cantitatea de aer ce se introduce, atît în primul cît şi în al doilea reactor, este minimă.

În aceste condiţii, se reduce la minim şi consumul de abur al fiecărui reactor şi nu mai este necesară nici reciclarea gazelor reziduale din instalaţie pentru împiedicarea aprinderii propilenei. Toate aceste simplificări au ca efect direct reducerea la minim a consumurilor energetice din proces. În plus, pentru faptul că nu mai sînt necesare operaţii de reciclare a gazelor, instalaţia de obţinere a acidului acrilic este mai uşor de operat, întrucît procesul de oxidare este mai stabil.

Acidul acrilic rezultat din reactorul de oxidare este supus unui proces de purificare, de asemenea nou, care asigură un grad superior de recuperare a acestuia cu un consum minim de abur.

Acidul acrilic astfel purificat este introdus într-un reactor de esterificare, împreună cu alcoolul corespunzător, în vederea obţinerii esterului dorit.

Pentru acrilaţii inferiori, procesul de esterificare decurge în prezenţa unei răşini schimbătoare de ioni utilizaţi drept catalizator. În cazul în care se urmăreşte obţinerea acrilatului de metil şi a celui de etil, instalaţia de esterificare poate fi utilizată alternativ la fabricarea acestora, fără nici o modificare. Tot alternativ, o instalaţie de esterificare destinată acrilatului de butil poate fi utilizată la fabricarea acrilatului de 2-etilhexil, situaţie în care atît investiţia specifică pentru instalaţia de esterificare cît şi manopera specifică pentru exploatarea acesteia se reduc în mod simţitor.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de acid acrilic şi pe tona de acrilat de etil sînt, în cazul unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 20 000 t/an acid acrilic şi 10 000 t/an acrilat de etil, următoarele:

Materii prime şi utilităţi	Acidul acrilic	Acrilatul de etil
Propilena, t	0,676	—
Acid acrilic, t	—	0,755
Alcool etilic, t	—	0,487
Abur, t	−0,2	4,1
Energie electrică, kWh	115	57,3
Chimicale, yeni	4500	2700

În preţuri 1983, în milioane yeni, o instalaţie de acid acrilic de 20 000 t/an costă la limita bateriei 3 500, iar o instalaţie de acrilat de etil de 10 000 t/an, 900.

Procedeul descris a fost aplicat industrial în Japonia într-o instalaţie de 20 500 t/an, amplasată la Yokkaichi, licenţa de reproducere a acestuia fiind recent achiziţionată şi de firma Technoexport din Cehoslovacia.

* Celălalt procedeu a fost descris în Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 8, 1982, p. 799.

16. *ACRILONITRILUL**

b. Procedeul British Petroleum Chemicals

Acest procedeu permite obţinerea în proces continuu a acrilonitrilului monomer, de înaltă puritate, ce poate fi folosit la toate utilizările acestuia, din propilenă, aer şi amoniac, în prezenţa unui catalizator în pat fix.

Pentru obţinerea acrilonitrilului prin acest procedeu, propilena şi amoniacul vaporizate şi amestecate cu aerul sînt introduse într-un reactor vertical cu fascicul tubular, spaţiul tubular fiind umplut cu catalizator. Din reacţie rezultă ca produs principal acrilonitrilul, iar ca produs secundar acidul cianhidric, acetonitrilul, acroleina şi oxizi de carbon.

Întrucît reacţia de oxidare a propilenei este puternic exotermă, căldura de reacţie este preluată cu ajutorul unui circuit de săruri topite, ce circulă în spaţiul intertubular al reactorului, şi valorificată sub formă de abur de înaltă presiune. Din amestecul de gaze rezultat din reactor, amoniacul este separat prin spălarea acestora cu o soluţie de acid sulfuric cu formarea de sulfat de amoniu, ce se recuperează prin cristalizare sub vid.

Apoi, gazele de reacţie sînt răcite, în continuare, cu valorificarea căldurii sub formă de abur de joasă presiune. Pe măsura răcirii vaporilor organici, aceştia se condensează, se separă şi se purifică.

Ca subproduse din proces, în afară de sulfatul de amoniu menţionat, rezultă acidul cianhidric şi un acetonitril brut, ambele produse fiind vandabile.

Procedeul descris prezintă, după afirmaţiile autorilor, avantajul unei mari flexibilităţi în funcţionare, foarte indicată în cazul instalaţiilor de capacităţi mici (sub 100 000 t/an), acrilonitrilul rezultat fiind de mare puritate (un conţinut foarte redus de oxazol).

Din proces nu rezultă produse nevalorificabile care să necesite instalaţii suplimentare de protecţia mediului înconjurător. Catalizatorul are o durată de utilizare de cîţiva ani.

Consumul specific de propilenă pe tona de acrilonitril este de 1,1 t/t, iar cantitatea de acid cianhidric rezultată ca subprodus este de 0,11 t/t de acrilonitril.

Procedeul descris este aplicat industrial în cinci instalaţii.

* Celălalt procedeu a fost descris în Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 8, 1982, p. 800.

17. *ADIPONITRILUL**

Procedeul Montefibre

Acest procedeu permite obţinerea unui adiponitril de înaltă puritate, apt pentru a fi utilizat la fabricarea hexametilendiaminei.

Adiponitrilul se obţine în acest procedeu, în proces continuu, din acid adipic şi amoniac, în prezenţă de catalizatori. În reactorul de obţinere a adiponitrilului brut se introduce, în mod continuu, acidul adipic topit, în care s-a dizolvat catalizatorul, un diluant alcătuit din reziduurile ce se colectează pe la baza coloanei de distilare a adiponitrilului brut şi vapori de amoniac în exces.

Produsele ce rezultă din reactor sînt separate în două faze, şi anume, faza lichidă conţinînd catalizatorul, subproduse cu puncte de fierbere ridicate, intermediari din reacţie şi adiponitril şi faza gazoasă, conţinînd, în principal, amoniac în exces, precum şi adiponitril.

Faza lichidă este introdusă într-o coloană de stripare, de unde produsele utile sînt separate cu ajutorul unui curent de amoniac şi reciclate în reactor. Faza gazoasă este trimisă la coloana de distilare a adiponitrilului, care este recuperat sub formă brută. Reziduul colectat la baza coloanei de distilare este reciclat în reactor. Excesul de amoniac şi de vapori de apă se evacuează pe la partea de sus a coloanei, de unde este trimis la o coloană de spălare cu alcalii pentru recuperarea amoniacului în stare de vapori, care se reciclează, de asemenea, în reactor. După separarea amoniacului, gazele reziduale sînt evacuate.

Adiponitrilul brut este spălat, uscat şi distilat, pentru separarea ultimelor cantităţi de impurităţi cu punct de fierbere mai ridicat sau mai coborît decît al acestuia. Subprodusele cu punct de fierbere mai ridicat, conţinînd, în principal, produse intermediare din reacţie, sînt reciclate în reactor.

Pentru obţinerea unei tone de adiponitril pur, consumurile specifice de materii prime şi utilităţi sînt următoarele:

— acid adipic, t	1,485
— amoniac, t	0,360
— catalizatori şi chimicale, $	9
— energie electrică, kWh	280
— apă de răcire, m^3,	420
— abur (35 at), t	5,0
— abur (10 at), t	2,5
— combustibil (8 000 kcal/Nm^3) Nm^3	290

Procedeul descris este aplicat pe scară industrială în patru instalaţii, şi anume, una în Franţa şi una în Brazilia (aparţinînd companiei franceze Rhône-Poulenc), una în Canada (aparţinînd companiei Du Pont) şi una în R. P. Chineză.

* Celălalt procedeu a fost descris în Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 8,1982, p. 800.

81. *ALFA ALCOOLI ALIFATICI LINIARI*

Procedeul Alfol

Acest procedeu permite obţinerea de alfaalcooli alifatici liniari cu 2—22 atomi de carbon din etilenă, hidrogen, aer şi apă, folosind solvenţi şi aluminiu. Din proces, rezultă ca subprodus fie alumină de mare puritate, fie sulfat de aluminiu.

Procedeul Alfol cuprinde următoarele cinci faze:

— prepararea trietilaluminiului;
— creşterea lanţului de atomi de carbon din alchilaluminiu;
— oxidarea alchilaluminiului la alcoxid;
— hidroliza alcoxidului la alcool;
— fracţionarea alcoolilor rezultaţi.

În prima fază, aluminiul sub formă de pulbere este amestecat sub formă de şlam cu un solvent corespunzător şi hidrogenat cu hidrogen uscat, în prezenţa trietilaluminiului. Din proces, rezultă o hidrură de dietilaluminiu care, tratată cu etilenă, formează trietilaluminiul. Pentru fiecare mol de trietilaluminiu ce se introduce în faza următoare de polimerizare, se reciclează în instalaţia de hidrogenare doi moli de trietilaluminiu.

În faza a doua, trietilaluminiul este tratat cu etilenă pentru a obţine alchilaluminiu cu greutate moleculară mai mare. Procesul de polimerizare decurge conform distribuţiei lui Poisson, ducînd la un amestec de alchilaluminiu cu 2—22 de atomi de carbon în moleculă. Pentru obţinerea unor randamente optime, procesul decurge la presiuni ridicate şi temperaturi joase. Procesul este puternic exoterm, aşa încît pentru preluarea căldurii de reacţie se foloseşte o hidrocarbură ca mediu de transfer.

În cea de-a treia fază, alchilaluminiul rezultat este supus oxidării cu aer uscat în condiţii controlate. Reacţia de oxidare fiind puternic exotermă, în paralel cu alcoxizii rezultaţi se formează şi mici cantităţi de subproduse (esteri, eteri, acizi şi aldehide), care se separă, după proces, împreună cu solventul în care a avut loc oxidarea.

În cea de-a patra fază, alcoxizii purificaţi sînt trataţi cu apă cu formarea de alcooli şi alumină. După separarea şlamului de alumină, aceasta este spălată şi uscată cu formarea unui oxid de aluminiu de mare puritate, cu un conţinut de Al_2O_3 de 75%. Procesul de hidroliză poate fi realizat şi cu ajutorul acidului sulfuric de 98%, situaţie în care, ca subprodus, rezultă o soluţie de sulfat de aluminiu de mare puritate.

Alcoolii bruţi rezultaţi sînt deshidrataţi şi apoi separaţi prin distilare fie în fracţiune de cîte un component în stare pură, fie în fracţiune de cîte doi componenţi. Pentru separarea alcoolilor superiori, se recurge la distilarea în vid.

Procedeul descris este aplicat pe scară industrială în trei instalaţii, şi anume, una în S.U.A., cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an, una în R. F. Germania, cu o capacitate de producţie de 65 000 t/an, şi una în Uniunea Sovietică, cu o capacitate de producţie de 50 000 t/an.

31. *DETERGENŢI BIODEGRADABILI**

b. Procedeul Hoechst de obţinerea alcansulfonaţilor secundari

Acest procedeu permite obţinerea unor detergenţi cu un grad de biodegradabilitate foarte ridicat, şi anume, a alcansulfonaţilor de sodiu secundari din *n*-parafine (C14—C17), bioxid de sulf şi oxigen.

Procedeul Hoechst constă din sulfoxidarea *n*-parafinelor cu ajutorul bioxidului de sulf şi a oxigenului cu formare de acizi sulfonici, sub iradiaţii cu raze ultraviolete folosite ca iniţiatori. Reacţia de sulfoxidare fiind exotermă, căldura de reacţie este preluată şi valorificată.

Procesul de sulfoxidare fiind continuu, din reactor se evacuează continuu, odată cu acizii sulfonici rezultaţi, parafina nereacţionată, acid sulfuric, bioxid de sulf şi oxigen. Bioxidul de sulf, oxigenul şi parafina nereacţionată sînt separate din masa de reacţie şi reintroduse în reactor. Acidul sulfuric format simultan este, de asemenea, separat. Extractul de acizi sulfonici este apoi neutralizat cu o soluţie de hidroxid de sodiu 50% şi, apoi, deshidratat într-un evaporator.

Pentru separarea restului de hidrocarburi nereacţionate, acizii sulfonici bruţi sînt trecuţi printr-un al doilea evaporator şi printr-o coloană de stripare.

Apoi acizii sulfonici în stare topită sînt amestecaţi cu apă pentru reducerea viscozităţii lor, pentru a putea fi pompaţi.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi, pentru o tonă de alcani sulfonaţi, secundari sînt următoarele:

— *n*-parafine (98%), t	0,700
— bioxid de sulf (100%), t	0,450
— oxigen (99%), t	0,120
— hidroxid de sodiu (100%), t	0,180
— energie electrică, kWh	500
— abur (3,5 at), t	3,0
— combustibil, kcal	$0{,}08.10^6$

Procedeul descris este industrializat în trei instalaţii cu o capacitate totală de producţie de 72 000 t/an.

* Celălalt procedeu a fost descris în Rev. Chim. (Bucureşti), 34, nr. 1,1983, p. 83.

(Continuare în nr. 4/1985)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti, CP 12202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administraţia: I.P.A.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Şerban Vodă nr. 133 — 135, Bucureşti

Index 44304

Apilarnil®

Medicamentele originale românești, APILARNIL® și APILARNILPROP® sînt produse apicole naturale cu acțiune biotrofică și energostimulantă. Datorită proprietăților curative antimicrobiene, antiinflamatorii, anestezice, cicatrizante, hepatoprotectoare și hepatotrope, APILARNIL® intervine cu succes în metabolismul protidic, lipidic, glucidic, și, intermediar, în transportul transmembranal, ca și în refacerea structurilor celulare distruse sau perturbate

Existența substanțelor cicatrizante și antiseptice din propolis determină folosirea de APILARNILPROP® în boli ale stomacului și ficatului, ca și în cazul sindroamelor hipoanabolice de diferite cauze

Producător:
Întreprinderea de medicamente București
Bd. Ion Șulea nr. 246
Telefon: 30 32 90, 30 71 15
Telex: 11849a, 11849b

APILARNILPROP®

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- șampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obținut din larve de trîntori și din conținutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea și menținerea echilibrului metabolic al epidermei, influențînd circulația sîngelui la nivelul stratului germinator, menținerea apei necesare în țesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor și a proceselor de cheratinizare și cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, București
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

E 1446

revista de chimie

REFERALVA

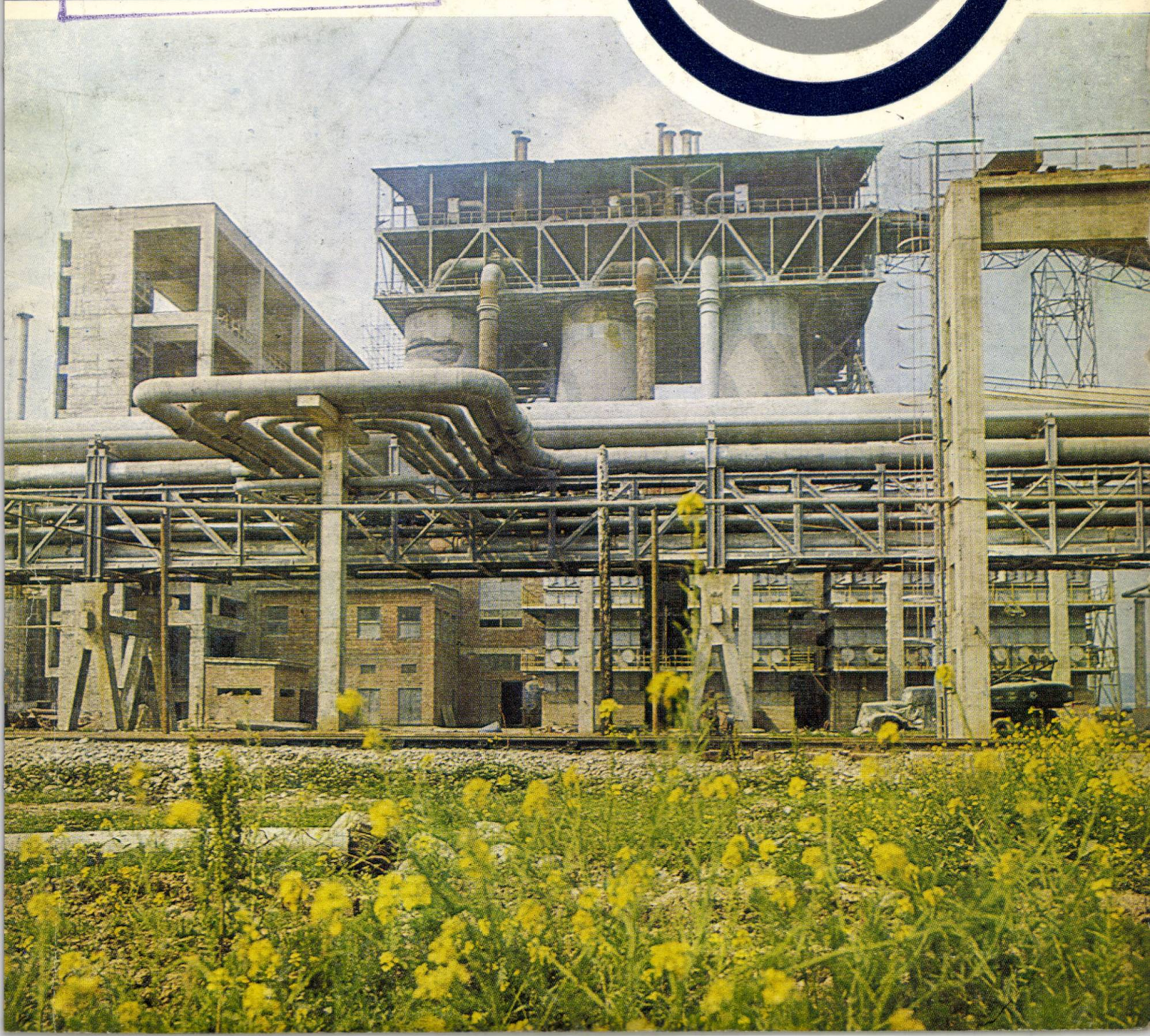
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

aprilie 1985
vol. 36 pag. 289—384
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (4) 289—384 (1985)

4

Veszprém et

R 1985 IUN 26



PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- șampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obținut din larve de trîntori și din conținutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea și menținerea echilibrului metabolic al epidermei, influențînd circulația sîngelui la nivelul stratului germinator, menținerea apei necesare în țesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor și a proceselor de cheratinizare și cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, București
Str. Răcari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

aprilie 1985
vol. 36, pag. 289—384
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (4) 289—384 (1985)

4

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte)
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÎRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA STANCIU (redactor)

***
Tovarăşul Nicolae Ceauşescu a fost reales de Marea Adunare Naţională în funcţia supremă de preşedinte al Republicii Socialiste România 293

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S MOGA-GHEORGHE şi D. ZĂVOIANU
Sinteza şi reducerea unor baze Schiff derivate de la 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă 295

A. C. RĂZUŞ, Z. ARVAY, E. BARTHA, C. CONDEIU şi A. M. GLATZ
Dezalchilarea şi transalchilarea în cursul reacţiilor unor esteri de nonilfenol şi a nonilfenolului în prezenţa clorurii de aluminiu 299

D. DRĂGAN şi A. CARPOV
Stabilizarea vitaminelor liposolubile sub formă de pulberi solide 303

M. CRUCEANU, M. GRECU, A. POPA, E. POPOVICI, M. ALEXANDROAEI, A. VASILE şi C. LUCA
Reologia pastelor detergente cu conţinut de zeoliţi sintetici 310

C. CIUGUREANU, C. BUDEANU şi G. I. RUSU
Conductibilitatea electrică a combinaţiilor chelatice ale unor 1-tiocarbanilido-formil-4-ariltiosemicarbazide cu ioni metalici 318

G. M. GHERASIM, E. COSTEA, G. MANDRIC şi G. PETRACHE
Studiul optimizării sintezei N,N'-(metilen-di-*p*-fenilen)bismaleinimidei 321

V. COCHECI, C. CRAIU şi M. BOTEA
Modelarea matematică a proceselor de fermentare anaerobă cu producţie de biometan 324

R. PĂTRAŞCU, D. BĂDICA şi E. PĂTRAŞCU
Influenţa simultană a vibraţiilor şi pulsaţiilor asupra transferului de masă la absorbţia bioxidului de carbon în apă 326

S. PORNEALĂ
Posibilităţi de preparare a apei calde menajere prin recuperarea căldurii de la instalaţiile frigorifice cu resorbţie 331

L. ONICIU, E. M. RUS, P. ILEA, V. VOINA şi D. CONSTANTIN
Electrozi de nichel pentru acumulatoare alcaline 340

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNIGĂ şi C. LITEANU
Parametrii funcţionali şi coeficientul de repartiţie a schimbătorului de ioni lichid în cazul electrodului membrană nitrat-selectiv 343

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR şi C. LUCA
Studiul posibilităţilor de determinare a taliului (I) prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă 347

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG şi L. ONICIU
Metode gaz-cromatografice de separare a produşilor de electroreducere a acrilonitrilului 354

C. URSU, A. M. HASAN RASHID KHAN şi F. CUIBAN
Determinarea gaz-cromatografică a formaldehidei în prezenţa compuşilor înrudiţi 359

SCURTE COMUNICĂRI

A. LĂZĂRESCU şi I. COSTOV
Separarea şi determinarea gaz-cromatografică a unor impurificatori din apele rezultate de la sintezele de monomeri acrilici 362

● **Brevete 302 309, 317, 320, 367** ● **Din ţările socialiste 377** ● **Documentare 378** ● **Noutăţi pe meridiane 368**
● **Recenzii 294, 298, 342, 358, 361, 363, 364,**

COPERTA: Combinatul de Produse Sodice-Govora.. Vedere parţială.

CONTENTS

Comrade Nicolae Ceauşescu was reelected by the Great National Assembly, in the supreme function of President of the Socialist Republic of Romania 293

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Synthesis and Reduction of Some Schiff Bases Derived from 2-(2-methyl-propyliden)-cyclohexanone 295

A. C. RĂZUŞ, Z. ARVAY, E. BARTHA, C. CONDEIU, A. M. GLATZ
Desalkylation and Transalkylation During the Reactions of Some Nonylfenol Esters and of Nonylfenol in the Presence of Aluminium Chloride 299

D. DRĂGAN, A. CARPOV
Stabilization of Liposoluble Vitamins in the Form of Solid Powders 303

M. CRUCEANU, M. GRECU, A. POPA, E. POPOVICI, M. ALEXANDROAIEI, A. VASILE, C. LUCA
Rheology of Detergent Pastes Containing Synthetic Zeolites 310

C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, G. I. RUSU
Electric Conductivity of the Chelatic Complexes of Some 1-thiocarbanylido-formyl-4-arylthiosemicarbazides with Metallic Ions 318

G. M. GHERASIM, E. COSTEA, G. MANDRIC, G. PETRACHE
Optimization of N,N′(-methylen-di-*p*-fenylen)bismaleinimide Synthesis 321

V. COCHECI, C. CRAIU, M. BOTEA
Mathematical Modelling of the Anaerobic Fermentation Processes for Biomethane Production 324

R. PĂTRAŞCU, D. BĂDICA, E. PĂTRAŞCU
Simultaneous Influence of Vibrations and Pulsations on the Mass Transfer at CO_2 Absorption in Water 326

S. PORNEALĂ
Preparation of Domestic Hot Water by the Recovery of Heat from the Criogenic Plants with Resorption 331

L. ONICIU, E. M. RUS, P. ILEA, V. VOINA, D. CONSTANTIN
Nickel Electrodes for Alkaline Batteries 340

E. HOPÎRTEAN, E. ŞTEFĂNIGĂ, C. LITEANU
Functional Parameters and the Distribution Coefficient of the Liquid Ions Exchanger in the Case of the Membrane-nitrate-selective Electrode 343

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA
Possibilities of Determining Tallium (I) by Polarography in Alternative Sinusoidal Current with Sensible Phase 347

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG, L. ONICIU
Gas-chromatographical Methods of Separation of Products for Acrylonitrile Electroreduction 354

C. URSU, A. M. RASHID KHAN, F. CUIBAN
Gas-chromatographic Determination of Formaldehide in the Presence of Related Compounds 359

BRIEF REPORTS

A. LĂZĂRESCU, I. COSTOV
Separation and Gas-chromatographic Determination of Some Impurities from the Waters Resulting from the Acrylic Monomers Syntheses 362

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Soda Products Plant – Govora. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Товарищ Николае Чаушеску был вновь избран Великим Национальным Собранием на высочайшей должности председателя Социалистической Республики Румынии 293

Н. БЭРБУЛЕСКУ, О. КУЗА, Е. БЭРБУЛЕСКУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Д. ЗЭВОЯНУ
Синтез и восстановление некоторых шиффовых оснований, производных от 2-(2-метил-пропилиден)-циклогексанона 295

А. К. РЭЗУШ, З. АРВАЙ, Е. БАРТА, К. КОНДЕЮ, А. М. ГЛАЦ
Дезалкилирование и трансалкирование в реакциях некоторых сложных эфиров нонилфенола с нонилфенолом в присутствии хлористого алюминия 299

Д. ДРЭГАН, А. КАРПОВ
Стабилизация маслорастворимых витаминов в виде твердых порошков 303

М. КРУЧАНУ, М. ГРЕКУ, А. ПОПА, Е. ПОПОВИЧ, М. АЛЕКСАНДРОАЕ, А. ВАСИЛЕ, К. ЛУКА
Реология поверхностноактивных паст, содержащих синтетические цеолиты 310

К. ЧУГУРЯНУ, К. БУДЯНУ, Г. И. РУСУ
Электропроводность хелатных соединений некоторых 1-тиокарб-анилидо-формил-4-арилтиосемикарбазидов с металлическими ионами 318

Г. М. ГЕРАСИМ, Е. КОСТЯ, Г. МАНДРИК, Г. ПЕТРАКЕ
Изучение оптимизации синтеза И,И′-(метиленди-п-фенилен)-бис-малеин малеинимида 321

В. КОКЕЧ, К. КРАЮ, М. БОТЕА
Математическое моделирование процессов анаэробной ферментации с получением биометана 324

Р. ПЭТРАШКУ, Д. БЭДИКА, Е. ПЭТРАШКУ
Одновременное влияние вибраций и пульсаций на массопередачу при абсорбции углекислоты в воде 326

С. ПОРНЯЛЭ
Возможность приготовления теплой бытовой воды рекуперацией тепла от холодильных установок с ресорбцией 331

Л. ОНИЧУ, Е. М. РУСУ, Р. ИЛЯ, В. ВОЙНА, Д. КОНСТАНТИН
Никелевые электроды для щелочных аккумуляторов 340

Е. ХОПЫРТЯН, Е. ШТЕФЭНИГЭ, К. ЛИТЯНУ
Рабочие параметры и коэффициент распределения жидкого ионообменника в случае селективного мембрано-нитратного электрода 343

И. ТЭНАСЕ, И. ВАРТИРЕС, Н. Д. ТОТИР, К. ЛУКА
Изучение возможности определения таллия (I) с помощью полярографии в перемешенном синусоидальном токе с чувствительной фазой 347

Д. А. ЛЕВИ, И. А. ЗИЛЬБЕРГ, Л. ОНИЧУ
Газ-хроматографические методы разделения продуктов электровосстановления акрилонитрила 354

К. УРСУ, А. М. РАШИД-ХАН, Ф. КУЙБАН
Газ-хроматографическое определение формальдегида в присутствии родственных соединений 359

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ЛЭЗЭРЕСКУ, И. КОСТОВ
Газ-хроматографическое разделение и определение некоторых загрязнений в водах, образующихся при синтезе акриловых мономеров 362

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România
Обложка: Кочдинат содовых иродуктаь лабора. Частирной биг

INHALT

Genosse Nicolae Ceaușescu wurde von der Grossen Nationalversammlung in das hohe Amt des Präsidenten der Sozialistischen Republik Rumänien wiedergewählt 293

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Synthese und Reduktion einiger von dem 2-(2-Methyl-propyliden)-zyklohexanon anfallender Schiff-Basen 295

A. C. RĂZUȘ, Z. ARVAY, E. BARTHA, C. CONDEIU, A. M. GLATZ
Desalkylierung und Transalkylierung während der Reaktionen einiger Ästher und Nonylphenol und des Nonylphenols in der Anwesenheit des Aluminiumchlorids 299

D. DRĂGAN, A. CARPOV
Stabilisierung der fettlöslichen Vitamine in fester Pulverform 303

M. CRUCEANU, M. GRECU, A. POPA, E. POPOVICI, M. ALEXANDROAEI, A. VASILE, C. LUCA
Rheologie der Waschmittelpasten mit einem Gehalt an synthetische Zeolithen 310

C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, G. I. RUSU
Elektrische Leitfähigkeit der Kelatkombinationen einiger 1-Thyocarbanilido-formyl-4-arylthyosemicarbaside mit Metallionen 318

G. M. GHERASIM, E. COSTEA, G. MANDRIC, G. PETRACHE
Untersuchung der Optimierung der Synthese des N,N'-(Methylendi-*p*-phenylen)bismaleinimids 321

V. COCHECI, C. CRAIU, M. BOTEA
Mathematische Modellierung der anaeroben Gärungsprozesse mit Anfall an Biomethan 324

R. PĂTRAȘCU, D. BĂDICA, E. PĂTRAȘCU
Simultaner Einfluss der Vibrationen und Pulsationen auf den Massenübergang bei der Absorption des Kohlenstoffdioxyds ins Wasser 326

S. PORNEALĂ
Präparationsmöglichkeiten des warmen Haushaltswassers durch die Rückgewinnung der Wärme von den Resorptionskühlanlagen 331

L. ONICIU, E. M. RUS, P. ILEA, V. VOINA, D. CONSTANTIN
Nickelelektroden für Alkaliakkumulatoren 340

E. HOPÎRTEAN, E. ȘTEFĂNIGĂ, C. LITEANU
Funktionsparameter und Verteilungskoeffizient des flüssigen Ionenaustauschers im Falle der selektiven Membran-Nitrat-Elektrode 343

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA
Untersuchung der Bestimmungsmöglichkeiten des Thalliums (I) durch Sinusoidalwechselstrompolarographie mit empfindlicher Phase 347

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG, L. ONICIU
Gaschromatographische Trennungsmethoden der Elektroreduktionsprodukte des Akrylnitrils 354

C. URSU, A. M. RASHID KHAN, F. CUIBAN
Gaschromatographische Bestimmung des Formaldehyds in der Anwesenheit von ähnlichen Verbindungen 359

KURZBERICHTE

A. LĂZĂRESCU, I. COSTOV
Trennung und gaschromatographische Bestimmung einiger Verunreiniger aus den bei den Synthesen der Akrylmonomeren anfallenden Abwässern 362

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Titelbild: Das Kombinat für Sodaprodukte—Govora. Teilansicht

SOMMAIRE

Camarade Nicolae Ceaușescu a eté réelu par la Grande Assemblé Nationale dans la fonction suprême de président de la République Socialiste de Roumanie 293

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE D. ZĂVOIANU
Synthèse et réduction de quelques bases Schiff derivées de la 2-(2-méthylepropylidène)-cyclohexanone 295

A. C. RĂZUȘ, Z. ARVAY, E. BARTHA, C. CONDEIU, A. M. GLATZ
Désalkylation et transalkylation au cours des réactions de quelques esthers et du nonylephénol en présence du chlorure d'aluminium 299

D. DRĂGAN, A. CARPOV
Stabilisation des vitamines liposolubles sous forme des poudres solides 303

M. CRUCEANU, M. GRECU, A. POPA, E. POPOVICI, M. ALEXANDROAIEI, A. VASILE, C. LUCA
Rhéologie des pâtes détergentes à contenu de zéolithes synthétiques 310

C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, G. I. RUSU
Conductibilité électrique des combinaisons chélatiques de quelques 1-thiocarbanilido-phormyle-4-arylthiosemicarbazides à ions métalliques 318

G. M. GHERASIM, E. COSTEA, G. MANDRIC, G. PETRACHE
Etude de l'optimisation de la synthèse de la N,N'-(méthylendi-*p*-phénylène)bis-maléinimide 321

V. COCHECI, C. CRAIU, M. BOTEA
Simulation mathématique des processus de fermentation anaérobe à production de biométhane 324

R. PĂTRAȘCU, D. BĂDICA, E. PĂTRAȘCU
Influence simultanée des vibrations et des pulsations sur le transfert de masse à l'absorption du bioxyde de carbone dans l'eau 326

S. PORNEALĂ
Possibilités de préparation de l'eau chaude menagère par récuperation de la chaleur des installations frigorifiques à résorption 331

L. ONICIU, E. M. RUSU, P. ILEA, V. VOINA, D. CONSTANTIN
Electrodes de nickel pour accumulateurs alcalins 340

E. HOPÎRTEAN, E. STEFĂNIGĂ, C. LITEANU
Parmètres fonctionnels et coeficient de répartition de l'échangeur d'ions liquide au cas de l'électrode membrane nitrate-sélective 343

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA
Etude des possibilités de détermination du thallium (I) par pollarographie à phase sensible 347

D. A. LÖWY, I. A. SILBERG, L. ONICIU
Méthodes gaz — chromatographique de séparation des produits d'électroréduction de l'acrylonitrile 354

C. URSU, A. M. RASHID KHAN, F. CUIBAN
Détermination gaz — chromatographique de la formaldéhyde en présence des composés apparentés 359

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. LĂZĂRESCU, I. COSTOV
Séparation et détermination gaz — chromatografiques de quelques impurificateurs des eaux résultées des synthèses de monomères acryliques 862

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Couverture: Combinat de produits sodiques—Govora. Vue partielle

Tovarășului Nicolae Ceaușescu
— calde mesaje de felicitare ale oamenilor muncii din chimie

În această zi memorabilă, ce va rămîne înscrisă la loc de înaltă cinstire în cronica de aur a anilor noștri, oamenii de știință, toți cei ce muncesc pe tărîmul cunoașterii și mobilizării puterilor acesteia în folosul propășirii patriei, își unesc glasurile cu cel al întregului popor, într-un fierbinte omagiu consacrat personalității și operei dumneavoastră revoluționare fără egal în epopeea devenirii noastre, identificate astăzi în conștiința națiunii și a omenirii cu înseși personalitatea și opera, de răsunet mondial, ale României — se subliniază în telegrama

CONSILIULUI NAȚIONAL PENTRU ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE.

Cei ce muncim pe tărîmul cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și promovării progresului tehnic din patria noastră ne înscriem între cei care își datorează în întregime recunoașterea însemnătății lor în societate, în viața și marile proiecte constructive ale națiunii exemplarei dumneavoastră gîndiri social-politice, convingerilor dumneavoastră, științific fundamentate și magistral transpuse în faptă, asupra căilor de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate pe terenul complex al realităților și istoriei României, în deplină concordanță cu năzuințele națiunii.

Alături de dumneavoastră cu gîndul, cu simțirea și cu fapta, vă dorim, din toată inima, iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu, noi și strălucite succese în măreața operă pe care o înfăptuiți în fruntea partidului, statului și poporului nostru, conducînd scumpa noastră patrie spre culmile civilizației socialiste și comuniste.

Să ne trăiți întru mulți ani, iubite conducător!

★

Oamenii muncii din industria chimică, alături de întregul popor român, au primit cu nemărginită bucurie, mîndrie patriotică și entuziasm realegerea dumneavoastră în înalta funcție de președinte al Republicii Socialiste România. Reînvestirea dumneavoastră în funcția supremă a statului constituie chezășia sigură a mersului mereu ascendent al României pe drumul luminos al socialismului și comunismului, al fericirii și propășirii națiunii noastre — se menționează în telegrama

MINISTERULUI INDUSTRIEI CHIMICE.

Profund recunoscători față de prodigioasa dumneavoastră activitate de ctitor al României moderne, vă mulțumim din inimă pentru contribuția dumneavoastră hotărîtoare la dezvoltarea industriei chimice, angajîndu-ne cu toată ființa la realizarea liniilor directoare aprobate de cel de-al XIII-lea Congres al partidului.

Vă rugăm, cu aleasă prețuire și profund respect, mult iubite și stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu, să primiți cele mai calde urări de sănătate și fericire, ani mulți de viață și putere de muncă, pentru a ne conduce pe culmi tot mai înalte de civilizație și progres, de bunăstare și pace.

★

În acest moment istoric pentru întreaga națiune, prilejuit de realegerea dumneavoastră de către Marea Adunare Națională în înalta funcție de președinte al României, colectivul de oameni ai muncii — se arată în telegrama

INSTITUTULUI DE CERCETĂRI CHIMICE BUCUREȘTI —

vă adresează, mult stimate tovarășe Nicolae Ceaușescu, cele mai respectuoase felicitări și urări de deplină sănătate, putere de muncă și viață îndelungată pentru a conduce și pe mai departe, cu aceeași înțelepciune și cutezanță, partidul, țara și poporul spre binele și fericirea națiunii noastre, spre măreția României socialiste.

În cei douăzeci de ani de cînd vă aflați în fruntea partidului și statului nostru, România a parcurs cea mai înfloritoare perioadă din istoria sa și pe care, ca semn de aleasă cinstire, o numim „Epoca Ceaușescu". Sînt anii cînd sub conducerea dumneavoastră întregul popor s-a angajat pe drumul unor ample și profunde transformări revoluționare, dispunînd în prezent de o industrie puternică, de o agricultură intensivă modernă, de o viață spirituală înfloritoare.

Sub influența determinantă a înaltei dumneavoastră concepții despre rolul științei în făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate, cercetarea științifică, condusă de eminentul savant și om politic, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, în strînsă conlucrare cu învățămîntul și producția, s-a afirmat ca pîrghie esențială a dezvoltării și modernizării forțelor de producție, a sporirii venitului și avuției naționale.

Animați de strălucitul dumneavoastră exemplu de viață și activitate revoluționară, avem deplina convingere că expresia celui mai fierbinte patriotism nu poate fi decît angajamentul nostru, al întregului colectiv de oameni ai muncii de la Institutul de Cercetări Chimice—ICECHIM, București, de a îndeplini exemplar hotărîrile Congresului al XIII-lea al partidului.

Exprimînd voința și sentimentele de nețărmurită dragoste, de aleasă stimă și profund respect ale întregului nostru popor, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU a fost reales de Marea Adunare Națională în funcția supremă de președinte al Republicii Socialiste România

JURĂMÎNTUL PREŞEDINTELUI REPUBLICII

„Jur să slujesc cu credință patria, să acționez cu fermitate pentru apărarea independenței, suveranității și integrității țării, pentru bunăstarea și fericirea întregului popor, pentru edificarea socialismului și comunismului în Republica Socialistă România !

Jur să respect și să apăr constituția și legile țării, să fac totul pentru aplicarea consecventă a principiilor democrației socialiste, pentru afirmarea în viața societății a normelor eticii și echității socialiste !

Jur să promovez neabătut politica externă de prietenie și alianță cu toate țările socialiste, de colaborare cu toate națiunile lumii, fără deosebire de orînduire socială, pe baza deplinei egalități în drepturi, de solidaritate cu forțele revoluționare, progresiste de pretutindeni, de pace și prietenie între popoare !

Jur că îmi voi face întotdeauna datoria cu cinste și devotament pentru strălucirea și măreția națiunii noastre socialiste, a Republicii Socialiste România !"

recenzii

MIHAIL FLORESCU: **Competiția dintre materialele macromoleculare naturale și sintetice**, Ed. Tehnică, 1985, București.

Implicată în cel mai înalt grad, prin componenta sa de știință a materialelor, în ansamblul producției industriale și agricole, în apărarea sănătății și conservarea mediului ambiant, în tehnica militară etc., chimia contemporană oferă spre a reflecta asupra lor, atît specialiștilor în domeniu, cît și publicului larg, interesante și numeroase teme nu numai în cadrul strict tehnico-științific, ci și în raporturile acestei discipline cu economia (la nivel național, regional și mondial), cu orientările și opțiunile de natură politică și de politică economică a diferitelor state, cu cerințele firești de ridicare a nivelului de viață dar și cu prioritățile rezultînd din creșterea demografică și cu tendința de ridicare pe o treaptă superioară de civilizație a unor țări mai puțin dezvoltate. Volumul „Competiția dintre materialele macromoleculare naturale și sintetice", datorat tovarășului Mihail Florescu, membru corespondent al Academiei R. S. România, abordează un ansamblu de probleme cu referire tocmai la domeniul în care are loc cea mai strînsă concurență între materialele sintetice și cele naturale, domeniul în care disponibilitățile chimiei de sinteză și potențialul tehnologic corespunzător s-au manifestat amplu în ultimele decenii, obținîndu-se rezultate deosebit de valoroase.

Conținutul volumului este structurat pe trei mari direcții de obținere industrială a polimerilor: fire și fibre textile, cauciuc, materiale plastice, analizîndu-se amănunțit, în fiecare caz, modul cum au evoluat producția și consumul atît pe plan mondial, cît și în România. Totodată, pe baza unor date din bibliografie, cît și a unei prognoze proprii, efectuată prin modelarea la calculator, a evoluției producției respective, s-au făcut estimări ale perspectivelor acesteia în următoarele cîteva decenii. Fiecare din cele trei cazuri este amplu analizat în cadrul unor parametrii specifici și în funcție de o gamă variată de date tehnice și economice. Astfel, în cazul firelor și fibrelor, comparația între cele naturale și cele chimice are în vedere creșterea populației globului și a consumului specific (pe locuitor) în condițiile în care fibrele naturale singure nu pot acoperi integral nevoile populației globului, iar costul lor este mai ridicat. În cazul firelor și fibrelor chimice se menționează consumul mai mic de manoperă la tona de produs, mecanizarea și automatizarea mai ușoară, investiția specifică mai mică și faptul că o tonă de fibre chimice poate înlocui 2—4 tone fibre naturale. Analizînd cazul cauciucului, autorul apreciază că necesarul, în continuă creștere, nu poate fi acoperit numai din producția de cauciuc natural, care însă nu poate fi eliminat integral de către cel sintetic, din considerente de ordin tehnic, tehnologic, utilitar și economic; acesta din urmă are însă unele proprietăți care îl fac de neînlocuit, în anumite situații recurgîndu-se la amestecarea celor două feluri de cauciuc. În ultimul capitol al volumului este analizat cazul materialelor plastice în comparație cu cele naturale tradiționale (metale, lemn, piele naturală, sticlă), examinîndu-se aspecte esențiale, precum accesibilitatea la materiile prime, costul acestora și al prelucrării în vederea transformării în obiecte finite, consumul de energie pe unitatea de produs, calitățile materialelor plastice în raport cu cele ale materialelor naturale, reducerea în circuitul economic, a deșeurilor etc. Se evidențiază că, datorită unui cumul de calități materialele plastice s-au transformat în acești ani din materiale de substituire într-o clasă autonomă de materiale de primă utilitate.

În dezvoltarea temelor abordate, volumul „Competiția dintre materialele macromoleculare naturale și sintetice" cuprinde date ilustrative pentru multe din laturile importante ale revoluției științifice și tehnice contemporane, pentru relațiile strînse ale activității de cercetare și de producție cu economia. Astfel este cazul reducerii spectaculoase a ciclului invenție—producție, factor principal al unei eficiențe economice ridicate; de ex. de la 63 ani în cazul policlorurii de vinil (sinteza: 1872 — producția industrială: 1935) la mai puțin de un an la *cis*-1,4-polibutadienă (sintetizată și intrată în producție în același an: 1956). Deosebit de interesante sînt corelările făcute de autor privind dinamica producției, evoluția consumului mondial, precum și a ponderii diferitelor sortimente în producția totală de polimeri. Se evidențiază atît decalajul în producție și consum dintre țările dezvoltate și cele în curs de dezvoltare, cît și ritmul de creștere al producției. Acesta este mai dinamic în țările în curs de dezvoltare, rămînînd însă insuficient (în cadrul prognozei bazată pe datele statistice existente) pentru a apropia nivelele de producție.

Decalajul este mai evident dacă se compară consumul pe locuitor, fiind prezentate cauzele care, în cadrul actualei prognoze, vor determina menținerea acestuia: lipsa mijloacelor financiare pentru investiții ca și creșterea demografică procentuală mai ridicată decît cea a producției în țările în curs de dezvoltare, precum și existența unor capacități de producție disponibile în cadrul marilor concerne și concurența acerbă dintre acestea.

Un merit deosebit al volumului îl constituie prezentarea (calitativă și cantitativă) în cadrul fiecărei direcții de obținere industrială a polimerilor, a situației din țara noastră: evoluția producției României (totală, pe diferite sortimente și pe locuitor) în raport cu consumul mondial, precum și evoluția consumului în industria românească. Problemele sînt abordate avîndu-se în vedere în permanență contribuția cercetării românești, îndeosebi a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, la impetuoasa dezvoltare a capacităților de producție din țara noastră. Bazat pe o vastă și foarte actuală bibliografie, scris într-un stil alert, cu o expunere însoțită de numeroase tabele ample și grafice ilustrative, volumul constituie o foarte valoroasă tratare îmbinată a aspectelor științifice, tehnico-economice și politice pe care chimia polimerilor, domeniul cel mai dinamic al chimiei contemporane, îl prezintă în aceste ultime decenii ale secolului XX.

V. SAHINI

NICOLAE BĂRBULESCU
OLGA CUZA
EMILIA BĂRBULESCU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
DINU ZĂVOIANU

Sinteza și reducerea unor baze Schiff derivate de la 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă

C.Z.: 547.594.4.07

Condensarea 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu propil-, butil-, ciclohexil-, alil-, și benzilamina conduce la baze Schiff. Prin reacția 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexiliden-propilaminei și 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexiliden-butil-aminei cu sodiu și etanol a avut loc scindarea legăturii C=N cu formarea unui compus hidrocarbonat. Aceleași baze Schiff au fost reduse cu hidrură de litiu și aluminiu la aminele secundare respective; acestea au fost transformate în amide.

The condensation of 2-(2-methyl-propyliden)-cyclohexanone with propyl-, butyl-, cyclohexyl-, allyl- and benzylamines leads to Schiff bases. The reaction of 2-(2-methyl-propyliden)-cyclohexyliden-propylamine and 2(2--metyl-propyliden)-cyclohexyliden-butylamine with sodium and ethanol. cleaves the C=N bond and gives a hydrocarbon compound. The same Schiff bases were reduced with lithium aluminium hydride to the corresponding secondary amines; the later ones were transformed into amides.

Конденсация 2-(2-метил-пропилиден) циклогексанона с пропил-, бутил-, циклогексил-, аллил- и бензил-аминами приводит к образованию шиффовых оснований. В реакции 2-(2-метил-пропилиден)-циклогексилиден-пропиламина и 2-(2-метил-пропилиден) — циелогексилиден-бутиламина с натрием и этанолом происходит расчепление C=N связи с образованием углеводсродного соединения. Те же самые шиффровые основания восстанавливались гидридом лития и алюминия до соответствующих вторичных аминов, последные были превращены в амиды.

Reacția de condensare a cetonelor cu aminele pentru obținerea iminelor are loc mai greu decît în cazul aldehidelor. Astfel, pentru obținerea bazelor Schiff de la ciclohexanonă și ciclohexanone substituite, deși reacția, în unele cazuri, se poate realiza și la rece [1—3], pentru a se scurta timpul de reacție se lucrează la reflux [4], se folosesc catalizatori de tip KF [4] și $TiCl_4$ [5], substanțe deshidratante, ca: KOH, K_2CO_3 și BaO [1, 6], iar în cazul reacției cu amine aromatice apa se îndepărtează din sistem sub formă de amestec azeotrop [7].

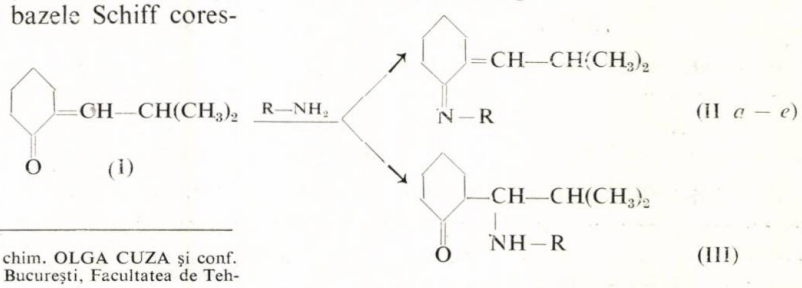
Prin reacția cetonelor α, β-nesaturate cu aminele, se pot obține diverși compuși, în funcție de natura cetonei și a aminei și de condițiile de reacție.

Prin reacția 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei (I) cu amine primare, se pot obține bazele Schiff corespunzătoare (II) și compuși de adiție de tip (III) [8].

Pentru a studia influența naturii aminei asupra condițiilor de reacție, s-a efectuat condensarea 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei cu amine inferioare, saturate, cu alilamină și benzilamină.

Cetona α, β-nesaturată (I) reacționează la rece cu propil- și butilamină: în absența catalizatorilor, reacția are loc în 16—24 ore. După acest interval, se separă stratul de apă format, baza Schiff obținută se usucă pe KOH și se distilă (tabelul 1).

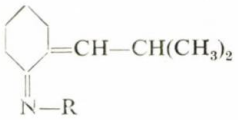
Deoarece reacțiile cu amine nesaturate decurg mai greu, condensarea cu alilamina s-a realizat în prezență de cantități catalitice de acid clorhidric. Reacția cu benzilamina s-a realizat prin scoaterea apei sub formă de azeotrop cu benzen.



IIa: R = propil; IIb: R = butil; IIc: R = alil; IId: R = ciclohexil; IIe: R = benzil

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, dr. chim. OLGA CUZA și conf. dr. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU și dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, Institutul de Cercetări pentru Pesticide — București.

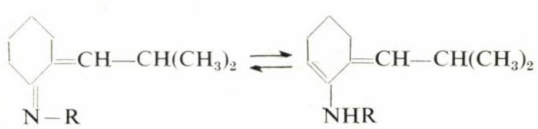
Tabelul 1



Compusul	R	t.f., °C	n_D^{20}	Rand., %	Benzi caracteristice în IR, cm^{-1}		
					$\nu C=N$	$\nu C=C$	νNH
II a	$-CH_2-CH_2-CH_3$	100–2/6	1,5190	55	1660	1625	
II b	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	110–2/6	1,5215	60	1660	1620	
II c	$-CH_2-CH=CH_2$	102–4/6	1,5205	45	1645	1635	
II d		120–2/6	1,5230	72	1660		3240
II e	CH_2-	125–6/3	1,5640	70	1645	1600 vibr. inel	

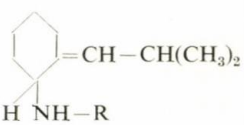
Produşii de adiţie (III) nu s-au obţinut.

Bazele Schiff sintetizate sînt lichide cu miros neplăcut, distilabile; ele au fost caracterizate prin constante fizice şi spectre în IR. Din analiza spectrelor în IR ale bazelor Schiff prezentate în tabelul 1, se observă apariţia absorbţiei caracteristice vibraţiei legăturii C=N la 1 645–1 660 cm^{-1} şi dispariţia benzii caracteristice grupării carbonil prezente în cetona iniţială. Uneori, se observă o bandă în regiunea de vibraţie a legăturii N–H, datorită, probabil, unui proces de tautomerie:



Pentru 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexilidenbenzilamina (IIe) în spectrul în IR apar şi benzile caracteristice nucleului benzenic.

Azometinele (II) au fost obţinute în scopul transformării lor, prin hidrogenare, în aminele secundare nesaturate corespunzătoare (IV):



(IV *a* – *b*)

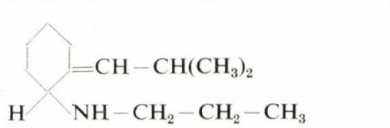
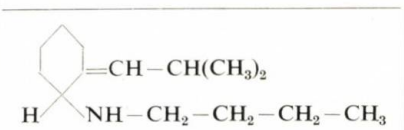
IVa: R = propil; IVb: R = butil.

Ţinînd cont de prezenţa legăturii C=C în moleculă, s-au utilizat, pentru hidrogenare, reducerea cu sodiu şi alcool şi reducerea cu hidrură de litiu şi aluminiu. Datele din literatură [9, 10] arată că, în cazul acesta, utilizînd metodele menţionate, se va reduce numai imina, fără să fie afectată legătura etilenică.

În urma reducerii 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexilidenpropilaminei (IIa) şi 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexilidenbutilaminei (IIb) cu sodiu şi alcool, nu s-au obţinut aminele secundare nesaturate; în ambele cazuri s-a format (2-metilpropiliden)-ciclohexanul (V):

(V)

Tabelul 2

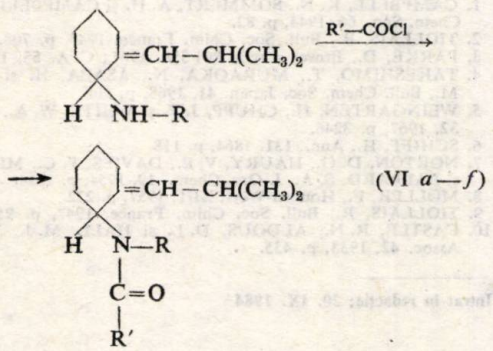
Compusul	Formula	t.f., °C	n_D^{20}	Rand., %	Benzi caracteristice în IR, cm^{-1}		
					$\nu C=C$	νCH	νNH
IV a		116–7/6	1,4930	42	1 620	3 065	3 320
IV b		120–2/6	1,4955	45	1 620	3 070	3 340
V		90/7	1,4624	75	1 630	3 070	—

Reducerea bazelor Schiff (IIa) şi (IIb) cu hidrură de litiu şi aluminiu în eter anhidru a condus la aminele (IVa) şi (IVb).

Caracterizarea hidrocarburii (V) şi a aminelor secundare nesaturate (IV) a fost făcută pe baza datelor spectrale din IR şi a constantelor fizice. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

Spectrele în IR ale aminelor secundare nesaturate (IV) pun în evidenţă prezenţa benzii caracteristice vibraţiei de valenţă ν_{NH} în domeniu 3 320—3 340 cm^{-1} şi banda datorată vibraţiei legăturii ν_{C-N} la 1 100—1 150 cm^{-1}. Prezenţa benzii de la 1 620—1 630 cm^{-1} caracteristică dublei legături C=C indică faptul că în urma reacţiei a fost hidrogenată numai legătura iminică.

Pentru purificarea şi mai buna caracterizare a 2-(2-metilpropiliden)-N-propilciclohexilaminei şi 2-(2-metilpropiliden)-N-butilciclohexilaminei s-au preparat derivaţiilor acilaţi (VI), prin condensarea aminelor respective cu cloruri acide în prezenţă de trietilamină:



(VI *a—f*)

$R = CH_2-CH_2-CH_3$, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$R' = CHCl_2$, CH_2Cl, C_6H_5.

Derivaţii acilaţi au fost purificaţi prin recristalizare din etanol şi caracterizaţi prin analiză elementară, temperatură de topire şi spectre în IR (tabelul 3).

În spectrele în IR ale compuşilor acilaţi, efectuate în soluţie de tetraclorură de carbon, apare banda grupării carbonil din amide N-disubstituite: la 1 670 cm^{-1}, pentru amidele monoclorurate, şi la 1 690 cm^{-1}, pentru amidele diclorurate. Creşterea frecvenţei benzii amidă (I) faţă de poziţia normală se datoreşte efectului -I al atomilor de halogen. Pentru amidele fenilsubstituite, se constată o scădere a frecvenţei grupării carbonil. În aceste spectre sînt prezente, de asemenea, benzile caracteristice nucleului benzenic.

Partea experimentală

1. Obţinerea bazelor Schiff (IIa) şi (IIb)

Un amestec echimolecular de 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă şi propil- sau butilamină se lasă în repaus 24 ore, respectiv 36 ore. Se separă stratul apos format, se usucă pe hidroxid de potasiu, se distilă. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

2. Obţinerea bazei Schiff (IIc)

Un amestec echimolecular de cetonă (I) şi alilamină se tratează cu cîteva picături de acid clorhidric şi se lasă în repaus. După separarea apei, produsul se prelucrează conform reţetei 1.

3. Obţinerea bazelor Schiff (IId) şi (IIe)

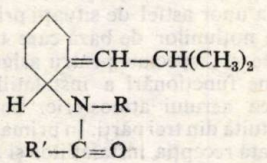
O soluţie ce conţine 0,1 moli 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă şi 0,1 moli amină, dizolvată în 50 ml benzen, se încălzeşte la reflux, într-un aparat Dean-Stark, pînă încetează eliminarea apei. Benzenul se distilă la presiune atmosferică, iar reziduul, la presiune redusă. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

4. Reducerea bazelor Schiff

a. Reducerea cu sodiu şi alcool

Un amestec format din 0,1 moli bază Schiff şi 80 ml etanol se încălzeşte la fierbere, pe baie de

Tabelul 3



Compusul	R	R'	t.f., °C	Rand., %	Benzi caracteristice în IR, cm^{-1}	
					$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$
VI a	$CH_2-CH_2-CH_3$	CH_2Cl	85—6	45	1 670	1 630
VI b	$CH_2-CH_2-CH_3$	$CHCl_2$	146	78	1 690	1 635
VI c	$CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_5	161—3	80	1 660	1 630
VI d	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	CH_2Cl	88—9	40	1 670	1 630
VI e	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$CHCl_2$	151—2	70	1 690	1 635
VI f	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	C_6H_5	164—5	77	1 660	1 630

apă. Se îndepărtează baia şi se adaugă 25 g sodiu şi, din cînd în cînd, alcool astfel încît reacţia să fie viguroasă. După ce sodiul a reacţionat în întregime, amestecul se lasă să se răcească şi se diluează cu 100 ml apă. Se distilă pînă la 96°C. Se mai adaugă 80—100 ml apă şi se continuă distilarea. Reziduul se extrage cu eter, se distilă. t.f. = 90°/7.

b. Reducerea cu hidrură de litiu şi aluminiu

La 0,035 moli hidrură de litiu şi aluminiu suspendaţi în 50 ml eter, se adaugă 0,1 moli bază Schiff (II) dizolvată în eter. Se agită 4 ore la temperatura camerei, se refluxează o oră. La amestecul răcit cu gheaţă, se adaugă, sub agitare, apă cu gheaţă atîta timp cît se mai degajă hidrogen. Se adaugă acid sulfuric 10% exact atît cît să dizolve precipitatul de hidroxid de aluminiu. Se extrage de trei ori cu eter, se spală cu soluţie saturată de clorură de sodiu extractul eteric se usucă pe sulfat de sodiu anhidru şi se distilă. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

5. Obţinerea amidelor nesaturate (VI)

La o soluţie eterică de 0,1 moli amină (IV) se adaugă cîteva picături de trietilamină şi, sub agitare şi răcire, 0,1 moli clorură acidă dizolvată în eter. Clorhidratul trietilaminei care se formează se filtrează după o jumătate de oră, iar soluţia eterică obţinută se evaporă. Se obţin cristale albe. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Concluzii

1. S-a realizat reacţia de condensare a 2-(2-metil propiliden)-ciclohexanonei cu propil-, butil-, ciclohexil-, alil- şi benzilamină şi s-au obţinut bazele Schiff corespunzătoare.

2. Prin reacţia 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexilidenpropilaminei şi 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexilidenbutilaminei cu sodiu şi etanol a avut loc scindarea legăturii C=N cu formarea (2-metilpropiliden)-ciclohexanului, iar reducerea cu hidrură de litiu şi aluminiu a condus la aminele secundare respective. Acestea au fost transformate în amide.

3. Bazele Schiff, aminele secundare şi amidele obţinute au fost caracterizate prin constante fizice şi spectre în IR.

Bibliografie

1. CAMPBELL, K. N., SOMMERT, A. H. şi CAMPBELL, B. K., J. Am. Chem. Soc., **66**, 1944, p. 82.
2. TIOLLAIS, R., Bull. Soc. Chim. France, 1947, p. 708.
3. PARKE, D., Brevet Anglia 861 350, 1961; C. A. **55**, 1961, p. 17583d.
4. TAKESHIMO, T., MURAOKA, N., ASABA, H. şi YOKOYANA, M., Bull. Chem. Soc. Japan. **41**, 1968, p. 506.
5. WEINGARTEN, H., CHUPP, J. P. şi WHITE, W. A., J. Org. Chem., **32**, 1967, p. 3246.
6. SCHIFF, H., Ann., **131**, 1864, p. 118.
7. NORTON, D. G., HAURY, V. E., DAVIES, F. C., MITCHELL, L. J. şi BALLARD, S. A., J. Org. Chem., **19**, 1954, p. 1054.
8. MÖLLER, F., Houben-Weyl, XI/1, 1957, p. 272.
9. TIOLLAIS, R., Bull. Soc. Chim. France, 1947, p. 959.
10. CASTLE, R. N., ALDOUS, D. L. şi HALL, M. J., J. Am. Pharm. Assoc. **42**, 1953, p. 435.

Intrat în redacţie: 20. IX. 1984

recenzii

P. D. PASCU şi D. P. FRASIN: Recepţia, exploatarea şi întreţinerea instalaţiilor şi aparatelor privind protejarea aerului atmosferic. Ed. Tehnică, Bucureşti 1983, 331 pag.

Dezvoltarea generală şi rapidă a diferitelor ramuri industriale înregistrată în ultimele decenii pe plan mondial a contribuit, prin imensele beneficii aduse în cele mai variate domenii, într-o măsură covîrşitoare, la progresul omenirii, dar în acelaşi timp a creat o problemă vitală pentru omenire: poluarea atmosferică. În unele ţări puternic industrializate gradul de poluare a aerului a atins un nivel periculos chiar pentru vieţile omeneşti. Pe plan mondial se cheltuiesc sume importante pentru combaterea poluării, se elaborează studii şi lucrări de specialitate, reglementări şi legi care prevăd anumite limite pentru factorii care creează agenţi poluanţi. Cu toate acestea, gradul de poluare a aerului atmosferic nu se reduce, iar, mergînd în ritmul actual, poluarea aerului va deveni într-un viitor apropiat inamicul numărul unu al omenirii.

În ţara noastră nu s-a ajuns pînă acum la un grad de poluare comparabil cu cel din ţările puternic industrializate. Conform reglementărilor în vigoare ale Consiliului Naţional pentru Protecţia Mediului Înconjurător întreprinderile sînt obligate să ia măsuri riguroase pentru combaterea noxelor industriale prin dotarea cu instalaţiile şi aparatura necesară protejării mediului înconjurător.

Cartea de faţă urmăreşte prevenirea şi înlăturarea unor astfel de situaţii prin prezentarea noţiunilor de bază care trebuie cunoscute şi respectate pentru asigurarea unei bune funcţionări a instalaţiilor de protejarea aerului atmosferic. Lucrarea este alcătuită din trei părţi. În prima parte, este tratată recepţia instalaţiilor şi aparatelor de protejare a aerului atmosferic. După o scurtă trecere în revistă a normelor şi prescripţiilor în vigoare în ţara noastră privind protejarea mediului înconjurător, sînt tratate mijloacele directe după care trebuie să se ghideze muncitorii şi tehnicienii la preluarea instalaţiilor de epurare. Sînt prezentate măsurile care trebuie îndeplinite preliminar efectuării probelor de recepţie legate de protecţia şi tehnica securităţii muncii, protecţia împotriva incendiilor, verificarea executării conform prevederilor din proiect a caracteristicilor constructive, funcţionale, dimensionale şi de gabarit ale aparatelor, agregatelor şi instalaţiilor.

În continuare, este tratată recepţia propriu-zisă a instalaţiei. După prezentarea aparatelor de măsură necesare operaţiilor de preluare, se face o descriere a părţilor principale ale unei instalaţii de epurare a aerului atmosferic într-o întreprindere industrială şi a modului de efectuare a probelor de funcţionare la rece şi a probelor de preluare (recepţie).

Partea a doua a lucrării conţine recomandări de exploatare a acestor instalaţii. Sînt tratate aspectele legate de exploatarea aparatelor de antrenare a fluidelor pentru epurat, a conductelor şi canalelor de transport al fluidului de epurat şi a principalelor aparate şi agregate componente ale instalaţiilor de protecţie a aerului atmosferic.

În partea a treia, sînt tratate noţiuni privind întreţinerea acestor instalaţii şi aparate pentru menţinerea lor în stare de funcţionare la parametrii prevăzuţi. Cartea de faţă este prima lucrare de acest gen apărută pînă în prezent în literatura de specialitate din ţara noastră şi reprezintă o bază de documentare valoroasă pentru personalul tehnic care lucrează în domeniul protejării aerului atmosferic, punînd la îndemîna acestora elementele necesare asigurării unei funcţionări continue, exploatării raţionale şi remedierii la timp a tuturor defecţiunilor ce se pot ivi la instalaţiile şi aparatele pentru protejarea aerului atmosferic.

ELISABETA MARCU

ALEXANDRU C. RĂZUŞ
ZSOLT ARVAY
EMERIC BARTHA
CRISTIAN CONDEIU
ALICE M. GLATZ

Dezalchilarea şi transalchilarea în cursul reacţiilor unor esteri de nonilfenol şi a nonilfenolului în prezenţa clorurii de aluminiu

C.Z.: 66.095.253: 547.562.1

Reacţiile de acilare a para-nonilfenolului conduse fie pe calea transpoziţiei Fries, fie prin acilare directă Friedel—Crafts, sînt însoţite de dezalchilări mai mult sau mai puţin avansate. Se studiază proporţia în care are loc dezalchilarea în funcţie de condiţii de reacţie în ambele cazuri. Se propune un mecanism de reacţie.

The reactions of p-*nonylphenol acylation, carried out either by Fries transposition or by direct Friedel Crafts acylation are accompanied by more or less andvanced deacylation. The paper investigates the extent to which the dealkylation takes place function of reaction conditions in both cases. A reaction mechanism is suggested.*

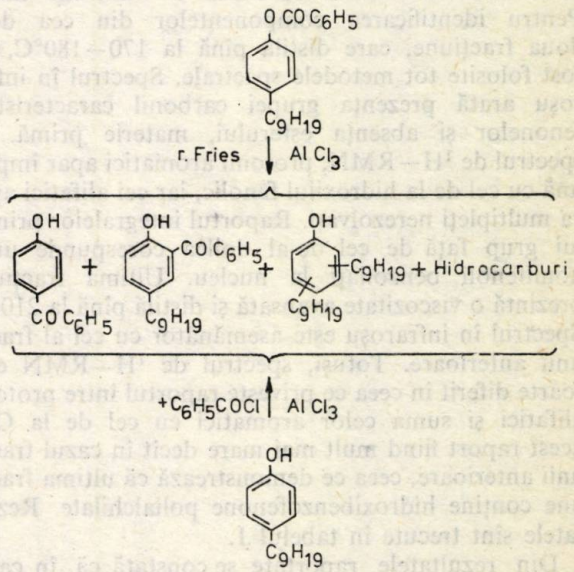
Реакции ацилирования п-нонилфенола, осуществляемые либо перегруппировкой Фриса, либо прямым ацилированием Фриделя-Крафтса, сопровождаются более или менее глубоким безалкилированием. Изучено в какой мере происходит безалкилирование в зависимости от рабочих условий в обоих случаях. Предлагается механизм реакции.

Reacţiile de dezalchilare şi transalchilare ale unor compuşi aromatici alchilaţi, în prezenţa unor acizi Lewis, au preocupat pe cercetători atît pentru importanţa lor ca atare, cît şi pentru faptul că ele însoţesc adesea reacţiile de alchilare [1, 2] sau pe cele de acilare [3] ale unor substraturi aromatice mono- sau polialchilate.

Mecanismul acestor reacţii a fost studiat în legătură cu cel al reacţiilor de izomerizare ale unor compuşi alchilaromatici, cu care este înrudit, şi a suscitat şi continuă să suscite multe discuţii [1—6]. Unul dintre factorii implicaţi în studiul mecanismului, căruia i s-a acordat mai puţină importanţă, a fost influenţa naturii substratului aromatic asupra cursului reacţiilor de dezalchilare şi transalchilare şi, în această direcţie, un loc aparte îl ocupă transpoziţia Fries. În cazul acestei reacţii, migrarea grupei acil are loc, într-o serie de cazuri, cu eliminarea grupelor alchil substituite la nucleul aromatic [7]. Rezultatele raportate, deşi în număr redus, duc la concluzia că se elimină doar grupe cu mai mult de doi atomi de carbon, iar poziţia grupelor eliminate poate fi în orto-, dar mai ales în para, faţă de gruparea esterică de la care are loc migrarea.

Scopul urmărit în această lucrare a constat în găsirea unor condiţii în care acilarea nonilfenolului, prin reacţie Fries sau prin acilare directă, să decurgă cu cît mai puţine transformări ale scheletului. Acest obiectiv era impus de necesitatea obţinerii cu un randament cît mai ridicat a 2-hidroxi-4-nonilbenzofenonei şi a altor hidroxibenzofenone alchilate, utilizate ca materii prime pentru extractanţi de metale neferoase.

Procedeul pentru obţinerea unui nonilfenol benzoilat în nucleu, printr-o transpoziţie Fries, catalizată de clorură de aluminiu, pornind de la un nonilfenol *o*-benzoilat, este deja cunoscut [8]. Deşi se specifică compoziţia (72% produs transpus, alături de 4% 4-hidroxibenzofenonă) pentru compusul rezultat, randamentul nu este specificat:



În încercarea de a reproduce procedeul descris s-a utilizat un amestec de *p*-nonilfenoli *o*-benzoilaţi

Dr. ing. ALEXANDRU C. RĂZUŞ, ing. ZSOLT ARVAY, ing. EMERIC BARTHA, ing. CRISTIAN CONDEIU şi dr. doc. ALICE M. GLATZ, ICECHIM-Bucureşti. Centrul de Chimie Organică.

(obținuți dintr-un amestec comercial de nonilfenoli, din care izomerii orto au fost eliminați eficient și net prin metoda indicată de Gerhardt [9]).

În mod surprinzător, la prelucrarea amestecului obținut în urma transpoziției Fries, o mare parte din produșii de reacție a putut fi extrasă alcalin. Prelucrarea extractului alcalin a condus la 4-hidroxibenzofenonă aproape pură, care, în funcție de condiții, poate ajunge la circa 50% (randamentul față de esterul materie primă). O cantitate mică de acid benzoic a fost separată din soluția de spălare cu bicarbonat de sodiu a produsului de reacție. De asemenea, la încălzirea în vid a extractului alcalin, pentru obținerea 4-hidroxibenzofenonei, s-a cules o mică cantitate de fenol.

Porțiunea care nu s-a extras alcalin, după prelucrare, a fost distilată în trepte (la trei presiuni diferite). La presiunea atmosferică a distilat pînă la 120°C un amestec de produși ușor volatili. Spectrul de ^{1}H—RMN prezintă doar semnale caracteristice unor protoni aparținînd clasei hidrocarburilor parafinice, tratarea cu apă de brom a fracțiunii nu indică prezența unor olefine total substituite, iar analiza gaz-cromatografică a arătat că este vorba de un amestec complex de substanțe cu timp de reținere scurt. Separarea acestui amestec de hidrocarburi nu a putut fi făcută însă, net, deoarece o parte este reținută în masa care nu distilă la presiune atmosferică și se pierde la distilarea în vid.

Porțiunea care a rămas după îndepărtarea hidrocarburilor este distilată la un vid de circa 60 mm Hg pînă la temperatura de 140°C și este constituită, în principal, din nonilfenol și cantități reduse de componente acilate, așa cum reiese din analiza spectrului în infraroșu și de ^{1}H—RMN. Se remarcă, totodată, absența esterului, materie primă.

În fine, presiunea a fost scăzută pînă la 2 mm Hg și la această presiune au fost culese trei fracțiuni. Compoziția primei fracțiuni, care distilă pînă la 120—130°C, este similară cu cea separată la 60 mm Hg, cu deosebirea că proporția componenților este inversată, nonilfenolul rezultînd în cantitate mică. Pentru identificarea componentelor din cea de-a doua fracțiune, care distilă pînă la 170—180°C, au fost folosite tot metodele spectrale. Spectrul în infraroșu arată prezența grupei carbonil caracteristică fenonelor și absența esterului, materie primă. În spectrul de ^{1}H—RMN, protonii aromatici apar împreună cu cel de la hidroxilul fenolic, iar cei alifatici apar ca multipleți nerezolvați. Raportul integralelor primului grup față de cel de-al doilea corespunde unor nonilfenoli benzoilați la nucleu. Ultima fracțiune prezintă o viscozitate avansată și distilă pînă la 210°C. Spectrul în infraroșu este asemănător cu cel al fracțiunii anterioare. Totuși, spectrul de ^{1}H—RMN este foarte diferit în ceea ce privește raportul între protonii alifatici și suma celor aromatici cu cel de la OH, acest raport fiind mult mai mare decît în cazul fracțiunii anterioare, ceea ce demonstrează că ultima fracțiune conține hidroxibenzofenone polialchilate. Rezultatele sînt trecute în tabelul 1.

Din rezultatele raportate se constată că, în cazul reacției Fries, indiferent de condițiile de reacție, alături de produsul normal de acilare la nucleu, 2-hidroxi-4-nonilbenzofenona, se formează în urma dezalchilării o cantitate mare de 4-hidroxibenzofenonă, produs polialchilat, și o fracțiune constituită din hidrocarburi. Toate aceste rezultate duc la concluzia că, în cursul transpoziției, au loc transformări mai profunde ale scheletului hidrocarbonat și într-o proporție mult mai mare decît cea raportată în literatură.

Tabelul 1

TRANSPOZIȚIA FRIES A BENZOATULUI DE *p*-NONILFENOL[a] ÎN PREZENȚA CLORURII DE ALUMINIU (RAPORT MOLAR 1:1,1)

Exp.	Condiții de reacție		Randamente[c]		Produs polialchilat[a] g
	timp, min	temperatură, °C	4-hidroxibenzofenonă, %	produs monoalchilat, %	
1[b]	180	130—135	46,8	27,4	1,1
2	240	130—135	51,6	32,5	1,2
3[b]	30	140—145	40,6	51,3	1,4
4	50	145	39,0	52,5	1,5[e]
5	30	160	40,5	37,2	2,0[e]

Notă:
a) s-a lucrat cu cîte 0,0485 moli benzoat în fiecare experiență; *b*) în porțiunea distilată la 60 mm Hg și în prima porțiune distilată la 2 mm Hg, spectrele în infraroșu indică prezența unei cantități mari de benzoat netransformat; *c*) randamentele sînt calculate față de benzoatul, materie primă; *d*) neputîndu-se stabili gradul de polialchilare, nu s-a putut calcula randamentul; *e*) rezultă o cantitate mare de reziduu la distilarea la presiunea scăzută.

Acceptînd mecanismul intermolecular pentru substituția în poziția para în cazul transpoziției Fries, autorii au încercat să acileze direct nonilfenolul cu clorură de benzoil, în condiții similare celor folosite la transpoziție. O primă serie de încercări s-a făcut în condițiile amestecării la rece a reactanților în dicloretan, după care solventul a fost evacuat prin distilare, iar masa de reacție a fost încălzită la temperatura de regim. În speranța că se va putea evita dezalchilarea avansată, s-a încercat să se reducă temperatura sub cea la care au fost efectuate transpozițiile. Sub temperatura de 130°C, însă, acilarea are loc exclusiv la oxigenul fenolic, rezultînd din reacție doar produs *o*-acilat și materie primă nereacționată (prezența unor cantități mici de cetonă au fost puse, totuși, în evidență prin apariția în spectrul în infraroșu a benzilor caracteristice carbonilului din cetone). Pentru a se obține doar acilare la nucleu, temperatura a trebuit să fie ridicată la peste 160°C. În aceste condiții, după cum s-a putut constata din datele spectrale, produșii de reacție sînt similari celor obținuți în urma transpoziției Fries, iar proporția în care aceștia rezultă nu este nici ea mult diferită. Rezultatele experiențelor de acilare sînt trecute în tabelul 2.

Convergența rezultatelor celor două procedee folosite de autori pentru acilarea nucleului aromatic îndreptățesc atribuirea unui mecanism de reacție intermolecular, cu formarea intermediară a unui complex, în care grupa acil, care migrează, se leagă, în afară de poziția orto față de OH, și în poziția para a nucleului aromatic la care se află legat substituentul nonil. În etapa ulterioară, radicalul nonil poate fi eliminat sub formă de carbocation. Este evident că reacția de substituție în poziția para este concurentă cu cea din orto și, deoarece ambele sînt reversibile, este

Tabelul 2

REACȚIA NONILFENOLULUI[a] CU CLORURA DE BENZOIL ÎN PREZENȚA CLORURII DE ALUMINIU (RAPORT MOLAR 1:1:1)

Exp.	Condiții de reacție		Randamente[c]		Produs polialchilat[d] g
	timp, min	temperatură, °C	4-hidroxibenzofenonă %	produs monoalchilat, %	
1	60	150	30,9	urme [b]	—
2	60	180	57,2	27,6	2,9
3	10	180	53,2	31,3	1,4
4	30	160	40,0	urme [b]	—
5	60	160	45,5	37,0	2,0
6 [a]	60	160	43,9	30,8	1,6 [g]
7 [f]	30	160	57,7	36,6	1,8

Notă:
a) s-a lucrat cu 0,075 moli nonilfenol în fiecare experiență; *b*) la prelucrarea masei de reacție s-au obținut cantități apreciabile de fenol și de nonilfenol O-benzoilat sub forma fracțiunii, care nu s-a extras alcalin; *c*) randamentele sînt calculate față de nonilfenol; *d*) neputîndu-se stabili gradul de polialchilare, nu s-a putut calcula randamentul; *e*) s-a turnat un complex clorură de benzoil: clorură de aluminiu 1:1 în dicloretan peste soluția de nonilfenol, în același solvent, la temperatura camerei, apoi s-a ridicat temperatura; *f*) s-a folosit un raport molar 1:1:2 în loc de 1:1:1; *g*) s-au obținut peste 5 g reziduu la distilare.

probabil ca diferența dintre viteza eliminării protonului în comparație cu cea a eliminării carbocationului (alături de eventuale elemente sterice) să dicteze calea pe care o va urma acilarea, adică substituția protonului din poziția orto sau cea a alchilului din para (dezalchilarea nonilfenolului). Un argument în favoarea mecanismului propus poate fi și faptul că dezalchilările ce se produc în cursul transpoziției Fries nu au loc decît în cazul unor grupe alchil cu peste doi atomi de carbon care pot genera mai ușor carbocationi mai stabili.

Modificări în structura grupei alchil vor putea aduce elemente noi în problema mecanismului propus, cu atît mai mult cu cît nonilfenolul cu care s-a lucrat era un amestec de izomeri de catenă.

De asemenea, abordînd un fenomen des întîlnit în tehnologia chimică, cel al dezalchilărilor, studiul acestor reacții poate contribui la dirijarea acestora în sensul dorit.

Partea experimentală

Spectrele ^1H—RMN au fost efectuate pe un aparat Varian A-60 A. Analizele gaz-cromatografice au fost făcute pe un aparat Willi Giede model 18, iar spectrele în IR, pe un spectrofotometru UR-20 Carl Zeiss-Jena.

S-a lucrat cu *p*-nonilfenol separat prin metoda Gerhardt dintr-un amestec comercial de nonilfenoli obținuți prin tratarea fenolului cu trimerul propenei.

Obținerea esterului benzoic s-a făcut prin tratarea soluției sării de sodiu a nonilfenolului cu clorură de benzoil, separarea esterului, prelucrare și distilare.

Transpoziția Fries a benzoatului de p-nonilfenol

Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu termometru, refrigerent cu tub cu clorură de calciu și agitator se introduc esterul și clorura de aluminiu, apoi se începe agitarea și încălzirea treptată. Cînd temperatura ajunge la 100—110°C, începe o degajare violentă de acid clorhidric, care încetează cînd temperatura atinge valoarea de 130°C, și masa de reacție devine foarte vîscoasă. După ce se ajunge la temperatura de regim, se ține la această temperatură timpul dorit (tabelul 1), apoi masa de reacție se răcește pînă la circa 100°C și i se adaugă o soluție de acid clorhidric 15%, pentru descompunere. Cînd temperatura atinge 40°C, se adaugă clorură de metilen și se agită în continuare pînă ce toată masa de reacție a fost descompusă. Soluția de clorură de metilen a fost separată, spălată cu apă, cu soluție saturată de bicarbonat de sodiu și cu soluție de 10% hidroxid de sodiu. Soluția apoasă de la extracția cu bicarbonat de sodiu, la acidulare, pune în libertate cantități mici de acid benzoic (punct de topire mixt cu o probă autentică de acid benzoic fără depresiune). Soluția apoasă de la extracția cu soluție de hidroxid de sodiu tratată cu acid clorhidric pune în libertate 4-hidroxibenzofenonă impurificată cu cantități mici de fenol. Obținerea cetonei pure s-a făcut prin distilare (punct de topire mixt cu o probă, autentică de 4-hidroxibenzofenonă fără depresiune). Soluția de clorură de metilen separată este spălată încă o dată cu apă și solventul este evacuat cu grijă, pentru a nu se pierde substanțele volatile din amestec. Reziduul este încălzit la presiune atmosferică pînă la 120°C, culegîndu-se astfel o porțiune cu un conținut de hidrocarburi, spectrul RMN (CCl_4,δ, p.p.m.): 0,86 multiplet (grupe CH_3 legate de C saturat), 1,25 multiplet (grupe CH_2 legate de C saturați), spectrul în IR nu prezintă nici una din benzile caracteristice funcțiunilor cetonică sau fenolică. Presiunea este apoi scăzută la 60 mm Hg și se culege a doua porțiune pînă la 140°C, care s-a dovedit a fi constituită în majoritate din nonilfenol (cantități reduse de cetonă au fost puse în evidență în spectrul în IR). În fine, presiunea în instalația de distilare a fost scăzută la 2 mm Hg, presiune la care se culeg trei fracțiuni. Cele trei fracțiuni prezintă caracteristici spectrale asemănătoare, cu mențiunea că în spectrul de RMN raportul protonilor este diferit de la o fracțiune la alta. Spectrul de RMN (CCl_4, δ, p.p.m.) al fracțiunii a doua prezintă: 0,51—1,00 multiplet (grupe CH_3 legate la C saturat), 1,00—1,35 multiplet (grupe CH_2 legate la C saturați), 1,35—1,86 multiplet (grupe CH legate la C saturați), cei trei multipleți totalizează circa 19 H; la 6,65 dublet, 1 H aromatic (poziția orto față de —OH, J = 8,5 Hz), la 7,08 dublet, 1H aromatic (poziția meta față de —OH și de —CO—, J = 8,5 Hz), 7,25—7,83 multiplet circa 7H aromatici (restul protonilor aromatici) și la 11,8 singlet 1H (grupa OH). Spectrul în IR (CS_2) prezintă la 1 638 cm^{-1} o bandă intensă, caracteristică grupei CO, și la 3 600 cm^{-1} o bandă medie, caracteristică grupei OH. Spectrul de RMN al ultimei fracțiuni prezintă în regiunea saturată peste 25H în raport cu ceilalți protoni. Rezultatele sînt înscrise în tabelul 1.

Reacția de benzoilare Friedel—Crafts a nonilfenolului

Reacția se efectuează într-o instalație ca cea descrisă. Într-o primă variantă de lucru, reactanții se introduc de la început, împreună cu solventul, dicloretan (raportul volumetric dicloretan : nonilfenol 15:1). Alt mod de lucru constă în introducerea unei

soluţii de complex clorură de benzoil — clorură de aluminiu, prin picurare peste o soluţie de nonilfenol, ambele în dicloretan. Amestecul se încălzeşte treptat pînă la temperatura de reflux, după care refrigerentul ascendent este înlocuit cu unul descendent şi se elimină tot solventul. Amestecul de reacţie este încălzit apoi pînă la temperatura de regim şi este ţinut la această temperatură timpul dorit (tabelul 2). Prelucrarea se face în acelaşi mod ca şi în cazul transpoziţiei Fries, iar rezultatele sînt înscrise în tabelul 2.

Bibliografie

1. McCAULAY, D. A., „Friedel Crafts and Related Reactions" (ed. G. A. Olah), Interscience Publ. New York, 2, 1964, p. 1066.
2. OLAH, G. A., „Friedel Crafts Chemistry", Ed. John Willey & Sons, New York, 1973, p. 179.
3. GORE, P. H., „Friedel Crafts and Related Reactions" (ed. G. A. Olah), Ed. Interscience Publ., New York, 3, 1964, p. 37.
4. NAMBU, N., YAMAMOTO, K., HAMANAKA, S. şi OGAWA, M., Nippon Kagaku Kaishi, 1979, p. 925.
5. CHENETS, V. V., SERGEEVA, O. R., CHIZEVSKAIA, T. V., GLEBKO, T. I. şi LIPOVICH, V. G., Zh. Org. Khim., 15, 1979, p. 541.
6. ROBERTS, R. M., ROENGSUMRAN, S. J. Org. Chem. 46, 1981, p. 3698.
7. BLATT, A. H., „The Fries Reactions", „Organic Reactions", Ed. John Wiley & Sons, New York, 1, 1968, p. 342.
8. * * * Brevet Polonia 105666, 1980.
9. GHERHARDT, W., J. prakt. Chemie, 323, 1981, p. 700

Intrat în redacţie: 8. III 1984

brevete

MEDICAMENT PENTRU TRATAMENTUL MALADIEI NEOPLAZICE

Brevet R.S.R. nr. 81783

Invenţia se referă la un medicament destinat tratamentului maladiei neoplazice, în leucemia acută, în maladia Hodgkin, maladia Kahlen şi în purpură trombocitopenică şi constituie o perfecţionare a invenţiei principale nr. 61943.

Medicamentul conform invenţiei conţine hidrochinonă, metol, sulfat dublu de aluminiu şi potasiu, azotat de uranil dizolvate în infuzie de *Cordalis marcaliana*.

Se prezintă sub formă de set de 3 forme medicamentoase în care hidrochinona se asociază cu metalul în raport de 50:1, în capsule operculate. Azotatul de uranil se dizolvă în raport de 1 g la 100 ml, infuzie de *Cordalis marcaliana*, care conţine 0,010 ml soluţie % albastru de metil. Pentru potenţarea acţiunii în cazul tumorilor de ţesut muscular se asociază ca adjuvant de tratament o tinctură vegetală alcoolică 40%, obţinută din *Herba Potentilla repans*, *Radix Heleborusniger* şi *Herba medicago sativa* în raport de asociere a plantelor uscate la extracţie de 10:3:3.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— eficienţă superioară faţă de medicamentele antineoplazice cunoscute, determinînd rezorbţia formaţiunilor neoplazice şi creînd bolnavilor o stare generală bună;

— poate fi aplicat în tratamentul postoperator;

— nu este toxic;

— prezintă toleranţă bună pentru orice vîrstă.

Dosar nr. 107893

Int. Cl³: A 61 K 31/45
A 61 K 31/05//
A 61 K 35/78

Data înregistrării: 16.06.1982

Data publicării: 08.03.1984

Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti

PROCEDEU DE EXTRAGERE A ALUMINIULUI ŞI CUPRULUI DIN CATALIZATORI UZAŢI

Brevet R.S.R. nr. 83030

Invenţia se referă la un procedeu de extragere a aluminiului şi cuprului din catalizatori uzaţi ce conţin aliaje de cupru aluminiu.

Prin procedeul conform invenţiei aluminiul şi cuprul se extrag din catalizatorii uzaţi, prin măcinare, urmată de leşiere alcalină pentru solubilizarea aluminiului, sub formă de aluminat de sodiu. Leşierea cuprului rămas în deşeurile de catalizator se face su soluţie carboamoniacală cu conţinut de 150—160 g/l bicarbonat de amoniu 112—130 g/l NH_3 şi 10% CO_2, la $pH = 8,5—9$ sub barbotare de aer, rezultînd un complex de carbonat cuproamoniacal, care se descompune la 90—95°C în vid. Rezultă oxidul negru de cupru care se tratează în continuare la 400—450°C în atmosferă de hidrogen pentru obţinerea pulberii de cupru, iar din soluţia de aluminat de sodiu se precipită hidroxidul de aluminiu prin barbotare cu bioxid de carbon. În scopul optimizării fluxului tehnologic şi recuperării cuprului şi aluminiului, cu randamente ridicate, atacul iniţial al catalizatorilor uzaţi fin măcinaţi cu soluţie de NaOH 15—18%, introdusă într-un exces de 1,1 faţă de cantitatea stoichiometrică necesară.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— prin recuperarea aluminiului şi cuprului din catalizatori uzaţi se reintroduc în circuitul economic importante cantităţi din aceste elemente;

— procedeul este simplu şi nu necesită investiţii costisitoare.

Dosar nr. 105803

Int. Cl³.: C22 B3/02//
C22 B15/10//
C22 B21/04

Data înregistrării: 18.11.1983

Data publicării: 30.01.1984

Titular: Combinatul Chimic Făgăraş

DEMETRA DRĂGAN
ADRIAN CARPOV

Stabilizarea vitaminelor liposolubile sub formă de pulberi solide

C.Z.: 577.16.

Sînt prezentate unele aspecte privind stabilizarea vitaminelor liposolubile sub formă de granule solide. Sînt descrise principalele procedee de stabilizare a vitaminelor de tip A, D, E, K, prin care se obţin pulberi solide, cu densităţi ridicate, avînd proprietatea de curgere liberă. Sînt discutate probleme referitoare la calitatea polimerilor protectori, stabilitatea la păstrare şi principalele utilizări ale preparatelor vitaminice respective.

Some aspects regarding the stabilization of fat-soluble vitamins in granular form, according to literature data, are presented. The main techniques for manufacturing dry, free-flowing, high-density, agglomerated powder compositions containing the fat-soluble A, D, E, K type vitamins are briefly described. The problems regarding the suitable protective polymers, the storage stability and the principal uses of the solid vitamin preparations are also discussed.

Излагаются некоторые особенности стабилизации маслорастворимых витаминов в виде твердых частиц. Описываются основные способы стабилизации витаминов А, Д, Е, К с помощью которых получаются порошки высокой плотности, обладающие способностью течения. Обсуждаются вопросы, связанные с качеством защитных полимеров, стабильностью при хранении, а также с основными применениями этих витаминов.

Obţinerea vitaminelor liposolubile de tip A, D, E, K sub formă de particule solide de dimensiuni mici („micronizare") reprezintă o formă relativ nouă şi eficientă de condiţionare şi stabilizare a acestora, cu ajutorul unor polimeri adecvaţi [1—3]. În principal, aceste tehnici de condiţionare şi stabilizare presupun realizarea unei stări de divizare fină a substanţei active (s.a.), sub formă de mici entităţi discrete — picături uleioase sau microcristale —, protejate de contactul cu mediul ambiant prin îmbrăcare într-un înveliş subţire de polimer sau înglobare în reţeaua acestuia. Se obţin, astfel, pulberi solide, stabile, cu activitate vitaminică ridicată, posedînd însuşirea de curgere liberă (free-flowing powders).

Condiţionarea sub formă de particule solide a substanţelor cu acţiune vitaminică A, D, E, K, naturale sau sintetice, reprezintă, totodată, o spectaculoasă modificare a stării lor de agregare „aparente", permiţînd manipularea comodă a unor substanţe cu consistenţă lichidă sau semisolidă la temperatura ambiantă.

De regulă, sînt preferaţi compuşii cu stabilitatea cea mai ridicată — esterii cu acizi organici şi, îndeosebi, esterii cu acizi graşi (acetat, propionat, succinat, palmitat de vitamină A şi E, oleat de vitamină D etc.). Dimensiunile particulelor solide variază între cîteva zeci de μm şi 1 mm, iar conţinutul în compus vitaminic reprezintă 20—50% gr.

În calitate de polimeri protectori pentru formarea reţelei solide, în care se găseşte dispersat compusul vitaminic, se utilizează polimeri naturali sau sintetici hidrofili, de preferinţă gelifiabili la rece şi cu accentuate proprietăţi peliculogene (gelatină, agar-agar, pectină, alginaţi, derivaţi de amidon, polialcool vinilic etc.).

Condiţionarea cu polimeri a vitaminelor liposolubile prezintă următoarele avantaje:

— asigură o protecţie eficientă a s.a. împotriva procesului de distrucţie oxidativă, facilitat de umiditate, temperaturi ridicate, valori acide de *p*H, prezenţa unor ioni metalici etc.;

— păstrează o activitate ridicată a preparatului vitaminic, pentru durate mari de timp, în condiţii adecvate de stocare;

— înlesneşte o manipulare mai uşoară şi reducerea riscurilor de inactivare a s.a în cursul unor operaţii uzuale;

— oferă compatibilitate cu diverse produse solide, posibilitatea realizării unor amestecuri fizice, stabile, în orice proporţii;

— asigură o prelucrare mai uşoară şi mai variată în diverse formulări farmaceutice, alimentare sau pentru uz veterinar şi zootehnic.

Prin stabilizarea compuşilor vitaminici liposolubili sub formă de pulberi solide se obţin sisteme cu acţiune

Chim. DEMETRA DRĂGAN şi chim. ADRIAN CARPOV, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.

întîrziată a s.a (delayed-release formulations). Eliberarea compusului vitaminic din particulele solide, individuale, se realizează doar pe calea distrucției peretelui polimer sau a matricei polimere care separă s.a. de mediul ambiant. Sub acțiunea unor forțe externe (frecare, presare), a suspendării în apă (umflarea și solvirea polimerului) sau a microflorei specifice din tractul digestiv (biodegradare) s.a. compusul vitaminic este eliberat din rețeaua solidă protectoare și își poate manifesta acțiunea specifică.

Procedee de stabilizare și condiționare

În literatura de brevete sînt descrise o serie de procedee de stabilizare principial diferite, pentru fiecare procedeu fiind adecvată o anumită tehnologie de fabricație a produsului și o instalație cu un anumit specific constructiv, pe scheme individualizate. De altfel, deosebirile dintre procedee sînt mai marcate sub aspect tehnologic și ingineresc decît sub cel al materiilor prime utilizate în proces.

În linii generale, procedeele de stabilizare sub formă de pulberi și granule solide a compușilor vitaminici liposolubili presupun următoarele etape principale de lucru:

a) dispersarea compusului vitaminic într-o soluție apoasă conținînd polimerul-suport și alte ingrediente adecvate, cu formarea unei emulsii stabile de tip U/A, diametrul particulelor fazei disperse fiind de ordinul a 1—3 μm;

b) convertirea emulsiei de tip U/A într-o dispersie solidă în care compusul lipofil se află în stare fin divizată în matricea polimerului protector;

c) separarea particulelor solide conținînd s.a. de ingredientele inerte însoțitoare;

d) uscarea particulelor solide;

e) sortarea particulelor după dimensiuni;

f) ambalarea produsului finit.

Fiind substanțe nestabile, sensibile la acțiunea oxigenului și a luminii, toate operațiile de lucru cu compuși vitaminici liposolubili se execută în atmosferă inertă și, preferabil, la întuneric.

Modul de realizare a etapelor a) și c)-f) nu se deosebește esențial de la un procedeu la altul.

Criteriul de bază după care se diferențiază procedeele de stabilizare descrise în literatură îl constituie soluția tehnologică propusă pentru rezolvarea etapei b).

În continuare, sînt prezentate succint principalele procedee cunoscute:

1. *Procedeu de microîncapsulare prin separare de faze din medii apoase* (microîncapsulare prin coacervare) — The National Cash Register (N.C.R.) [4].

Emulsionarea compusului liposolubil se realizează fie într-o soluție apoasă de gelatină, fie în soluția apoasă a unui amestec de gelatină cu un polimer natural sau sintetic, cei doi polimeri fiind capabili să interacționeze electrostatic, cu formarea unui complex polimer. Prin adăugarea unor compuși chimici adecvați în prima variantă (coacervare simplă), sau prin ajustarea *p*H-ului în a doua variantă (coacervare complexă), este indusă apariția unei faze apoase, concentrate în polimer (coacervatul) care se depune pe picăturile fazei disperse. Solidificarea și întărirea peretelui microcapsulelor se realizează prin răcire ulterioară și reticularea învelișului polimer, de preferință, cu un compus carbonilic activat.

2. *Procedeul dublei emulsionări [5,7—12]*

Emulsia primară conținînd compusul vitaminic este pulverizată, prin atomizare sau picurare, într-un lichid inert, nemiscibil cu faza apoasă de dispersie (raport de amestecare: 1/3—1/5, în volume), la 25—35°C. Se obține astfel o emulsie dublă, de tip U/A/U, diametrele picăturilor fazei disperse fiind ajustate la dimensiuni mai mari (50—600 μm), în funcție de condițiile de adăugare și de agitare. Se pot folosi sisteme cu dispozitiv de pulverizare mobil — fază lichidă de captare staționară, și invers. Prin răcirea ulterioară a emulsiei U/A/U, la 5—10°C, se produc gelifierea și solidificarea parțială a suportului polimer, iar prin adaosul unor solvenți miscibili cu apa și cu lichidul de captare se efectuează, apoi, extracția parțială a apei din amestec și deshidratarea treptată a polimerului-suport.

Variante ale acestui procedeu au fost aplicate și pentru realizarea pulberilor solide conținînd acetat sau palmitat de vitamină A, în formă microcristalină [6, 13].

3. *Procedeu de granulare prin pulverizare în agent de deshidratare [14—18]*

Picăturile obținute printr-o tehnică de pulverizare adecvată a emulsiei vitaminice primare sînt captate într-o incintă conținînd agent de deshidratare solid sau lichid, aflat sub agitare și răcit la temperaturi cuprinse în intervalul −40° −(+10°C). Cantitățile de agent de deshidratare utilizate corespund unor rapoarte de amestecare de 1/5—1/30 (în volume, respectiv în greutate).

Au fost imaginate și variante ale procedeului în care se realizează pulverizarea concomitentă a emulsiei vitaminice și a unui agent de deshidratare lichid, în spații de atomizare, dispuse în cascadă [19].

4. *Procedeu de granulare prin atomizare și uscare [20—30]*

Emulsia U/A, conținînd compusul vitaminic, este pulverizată prin atomizare, în regim de funcționare care să asigure aglomerarea picăturilor fine formate inițial (flooding). În variante perfecționate, se folosesc atomizoare bifazice care permit contactul intim al emulsiei cu o pulbere antiaglomerantă și deshidratantă, chiar în interiorul incintei de pulverizare. Pulberea antiaglomerantă și absorbantă se înglobează în suportul polimer și acoperă atît particulele semisolide aglomerate, cît și pereții incintei, favorizînd obținerea granulelor solide, distincte.

Operația poate fi realizată în două moduri:

a) introducerea pulberii antiaglomerante și a emulsiei U/A se efectuează simultan și în co-curent;

b) pulberea antiaglomerantă este alimentată prin partea opusă orificiului de admisie a emulsiei și este menținută în condiții de pat fluidizat, în jumătatea inferioară a volumului incintei.

În variante specifice, procesul poate fi condus astfel încît să se poată asigura și un control al gradului de

hidrofobizare a polimerului-suport (de regulă, gelatina). În acest scop, se folosesc adaosuri de agenţi chimici adecvaţi, care, în condiţiile de lucru, pot interacţiona reciproc sau cu polimerul respectiv, formînd produse de reacţie cu caracter hidrofob.

5. *Procedeu de granulare prin congelare [31]*

Emulsia vitaminică U/A este supusă unei prerăciri la 5—10°C, în vederea gelifierii polimerului şi apoi congelării la temperaturi de −30°—(−70°C). Produsul congelat este tăiat în bucăţi de dimensiuni potrivite şi apoi este mărunţit, prin măcinare la rece, în dispozitive speciale.

Într-o variantă de proces continuu, congelarea emulsiei U/A se realizează prin pulverizarea acesteia pe o bandă transportoare care trece printr-un tunel în care circulă continuu agent de răcire, la temperaturi sub 0°C. Foliile obţinute sînt apoi prelucrate corespunzător (tăiere, măcinare etc.). Produsul obţinut are aspect de fulgi.

6. *Procedeu de granulare prin centrifugare [32]*

Se foloseşte o instalaţie de construcţie specială, în care emulsia vitaminică este proiectată radial, cu ajutorul forţei centrifuge, pe filmul polimer care se formează continuu din soluţia apoasă a altui coloid protector, cu proprietăţi peliculogene superioare şi care acoperă orificiile de ieşire, dispuse lateral faţă de axul de rotaţie al dispozitivului de pulverizare sub presiune. Particulele rezultate sînt colectate într-un agent de captare lichid sau solid, rece, în scopul gelifierii coloidului protector şi al deshidratării parţiale a acestuia. Granulele obţinute conţin compusul vitaminic fin dispersat în matricea solidă a unui anumit polimer şi posedă în exterior un înveliş distinct de gelatină sau de alt polimer care formează pelicule compacte, rezistente.

7. *Procedeu de granulare cu formarea în situ a reţelei polimere protectoare [33, 34]*

Formarea polimerului-suport se realizează ca rezultat al interacţiunii chimice între parteneri de reacţie reactivi, solviţi în faza apoasă a emulsiei vitaminice şi în soluţia apoasă din baia de coagulare în care este pulverizată emulsia. Se formează, astfel, microgeluri polimere reticulate, cu incluziuni de compus vitaminic, a căror solidificare şi deshidratare pot fi reglate prin adaosuri corespunzătoare de solvenţi organici, miscibili cu apa. De exemplu, s-a realizat includerea compusului vitaminic într-o reţea reticulată de alginat de calciu, ca rezultat al interacţiunii unui alginat de metal alcalin cu o sare de calciu solubilă în apă [33], respectiv într-o reţea de polipeptidă, prin interacţiunea unei anhidride acide a unei oligopeptide cu un aminoacid diaminic [34].

8. *Procedeu de granulare prin pulverizare pe suport solid [35]*

În cazul utilizării unor polimeri care formează pelicule cu proprietăţi deosebite, se pot obţine rezultate remarcabile în stabilizarea vitaminelor liposolubile, prin simpla pulverizare a emulsiei, în strat subţire, pe suport de sticlă sau de alt material adecvat, cu ulterioara răcire, uscare şi măcinare a peliculei astfel formate.

9. *Procedeu de granulare prin extrudere [36]*

În principiu, procedeul constă în extruderea la cald (100—120°C) a unui amestec de compus vitaminic cu anumite produse de provenienţă vegetală, care se insolubilizează şi gelifică în condiţiile de lucru, înglobînd compusul vitaminic respectiv. După răcire şi uscare, produsul este supus măcinării.

10. *Procedee cu utilizări speciale*

Proprietăţi caracteristice ale unor anumiţi compuşi vitaminici liposolubili au permis elaborarea unor procedee de stabilizare, cu aplicabilitate strict specifică. Asemenea procedee au permis, de exemplu, obţinerea de pulberi solide cu conţinut considerabil mai ridicat în s.a. ($\geqslant$ 500 UI/g) pentru compuşi din grupa vitaminelor E, acetat de *d*-α-tocoferol dispersat în reţea de celuloză microcristalină [37], succinat acid de *d*-α-tocoferol în reţea de metilceluloză, gelatină sau gume vegetale [38] şi α-tocoferol în reţea de β-ciclodextrine [39], comparativ cu preparatele comerciale obişnuite care conţin acetat de *dl*-α-tocoferol (250 UI/g).

Stabilizarea sub formă de pulberi solide, conform procedeelor descrise pentru derivaţii stabili ai vitaminelor A, D, E, K, poate fi extinsă la o gamă largă de produse lipofile, aflate în stare lichidă la temperatura ambiantă sau care posedă puncte de topire relativ joase ($t \leqslant 80$°C): uleiuri minerale, uleiuri comestibile, arome şi esenţe alimentare, esenţe de parfumuri, coloranţi etc.

Alegerea procedeului de stabilizare este condiţionată de caracteristicile de stabilitate fizico-chimică a compuşilor lipofili consideraţi şi de realizarea anumitor indici calitativi pentru produsele finite, în funcţie de domeniul de utilizare a acestora.

Procedeele descrise recurg la scheme tehnologice complexe, care necesită instalaţii cu un grad avansat de mecanizare şi automatizare, precum şi rezolvarea unor aspecte inginereşti deosebite, legate de calitatea materialelor de construcţie şi de problemele de protecţie a materiilor prime. Sub aspect tehnico-inginerese, au fost dezvoltate cu precădere procedeele care oferă posibilităţi mai largi de aplicare şi care asigură, totodată, o productivitate ridicată în exploatare, în regim de funcţionare continuă (procedeul de granulare prin atomizare şi uscare, procedeul de granulare prin centrifugare, procedeul dublei emulsionări).

În cazul vitaminelor liposolubile, procedeul de microîncapsulare prin coacervare pare să aibă mai mult valoare de laborator, iar datele publicate, referitoare la gradul de protecţie oferit de pereţii microcapsulelor, sînt contradictorii [40—45].

Dintre principalii producători de vitamine liposolubile, stabilizate sub formă de pulberi solide fac parte: F. Hoffmann — La Roche, BASF, Société de Chimie Organique et Biologique (Rhône-Poulenc) în Europa, Chas. Pfizer, Eastman Kodak în S.U.A., Riken Vitamin Oil, Kawai Pharmaceutical, Fujisawa Pharmaceutical, Eisai, în Japonia.

Considerații privind caracteristicile unor materii prime

Suportul polimer. Polimerul cel mai frecvent folosit este gelatina pentru uz farmaceutic și alimentar. Utilizarea gelatinei prezintă o serie de avantaje importante:

— formarea de rețele și pelicule dense, rezistente, elastice, pliabile, impermeabile pentru oxigen;

— tendință accentuată de gelifiere, în soluție apoasă, la răcire;

— dizolvare și hidroliză în tractul digestiv, cu formare de produse asimilabile sau perfect tolerate de organism;

— proprietăți adecvate pentru prelucrare în diverse forme galenice (tablete, capsule).

În funcție de caracteristicile fizico-chimice ale produsului finit și de procedeul de stabilizare utilizat, se folosesc sortimente de gelatină cu valori diferite ale masei moleculare, respectiv cu valori Bloom diferite.

Sortimentele de gelatină hidrolizată, cu masă moleculară joasă și valori Bloom apropiate de zero, așanumitele gelatine negelifiabile, se dovedesc foarte potrivite pentru tehnicile de pulverizare prin atomizare. Aceste gelatine sînt mai stabile la temperaturi ridicate, permit obținerea de soluții apoase cu concentrații ridicate (de pînă la 50% substanță solidă), nu conferă miros neplăcut preparatelor în care sînt înglobate, au proprietăți excelente pentru tabletare.

În variantele de procedee care folosesc gelatină modificată chimic cu agenți anionici (acizi organici), este preferată gelatina cationică (tip B), cu valori Bloom cuprinse în intervalul 30—100. Sortimentele cu valori Bloom 100—300 sînt adecvate procedeelor de stabilizare în care se folosește, îndeosebi, proprietatea gelatinei de a forma rapid geluri compacte și rezistente, prin răcirea soluțiilor apoase (procedeul dublei emulsionări, procedeul de granulare prin centrifugare, procedeul de granulare prin congelare).

Ingrediente specifice pentru soluțiile apoase de gelatină:

a) Agenți de conservare: benzoat de sodiu — acid sorbic (de regulă, în raport 1:2) sau amestecuri de sulfit-bisulfit, în concentrații de 0,4—0,7% gr. față de gelatină.

b) Plastifianți: glucoză, zaharoză, sorboză, zahăr invertit, sorbitol etc., reprezentînd 20—30% gr., în produsul finit. Plastifianții favorizează umectarea gelatinei, asigură menținerea în limite înguste a fluctuațiilor conținutului de apă din interiorul granulelor în curs de deshidratare, conferă matricei de gelatină elasticitate și rezistență la tabletare.

c) După caz, în soluțiile apoase de gelatină se mai pot introduce agenți-tampon (acid citric — citrat de sodiu), emulgatori cu valori HLB în intervalul 12—18, coloranți alimentari etc.

Calități superioare pentru realizarea unor suporturi polimere adecvate prezintă și anumite sortimente de amidon de porumb, cu conținut ridicat și constant de amiloză (55—70% gr.). Aceste sortimente de amidon permit obținerea de rețele și pelicule cu calități asemănătoare sau chiar superioare celor din gelatină. De asemenea, în soluții apoase, la răcire, formează geluri rigide (retrogradare).

Agenți de antiaglomerare. În calitate de agenți de antiaglomerare și deshidratare a granulelor conținînd vitamine, se folosesc pulberi solide care trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— capacități ridicate de absorbție a apei și a substanțelor uleioase (150—400% gr.);

— dimensiuni de ordinul a 1—20 μm;

— insolubile în apă rece sau caldă;

— nu se încarcă electrostatic;

— suprafețe specifice mari (175—360 m^2/g).

Au fost experimentate săruri anorganice (fosfați de calciu, carbonat de magneziu, diverși silicați).

Rezultate deosebite se obțin cu o serie de produse comerciale care reprezintă varietăți de silice coloidală: Cab—O—Sil, Aerosil, Syloid, acid polisilicic. În unele cazuri, se folosește un tratament suplimentar, cu trietanolamină, în vederea ajustării *p*H-ului prea acid al unor asemenea componente [46, 47].

Calități remarcabile posedă și unele varietăți de amidon cu hidrofobicitate ridicată (produsul comercial Dry-Flo).

Uleiuri pentru diluarea compușilor vitaminici. În procesele de stabilizare a vitaminelor liposolubile sub formă de pulberi solide este preferată utilizarea s.a. concentrate. Totuși, în scopul protejării și al ajustării concentrației vitaminei în produsul finit, se pot folosi diverse uleiuri vegetale, comestibile (ulei de soia, de porumb, de floarea-soarelui, de arahide, de măsline etc,). în calitate de diluanți ai compusului vitaminic.

Cercetările au arătat că stabilitatea compușilor vitaminici A, D, E în uleiuri vegetale depinde de natura uleiului, de procedeul de prelucrare și de vechimea acestuia, precum și de concentrația inițială de vitamină [48—52].

Antioxidanți pentru vitamine. Protecția compusilor vitaminici sub formă de pulberi solide poate fi asigurată prin folosirea unor concentrații ridicate de antioxidanți eficienți (10—25%gr., față de cantitatea de vitamină). Antioxidanții cei mai folosiți sînt: 3,5-di-*terț*-butil-4-hidroxitoluen (BHT, Ionol), 3-*terț*-butil-4-hidroxianisol (BHA), esteri ai acidului galic cu alcooli alifatici inferiori (galat de propil), 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilchinolină (EMQ, Ethoxyquin, Santoquin), 2,6-dimetil-3,5-dicarbetoxi-1,4-dihidropiridină (Etidină, Diludină), mai rar ε- și γ-tocoferoli etc.

În calitate de agenți sinergici pentru antioxidanți se folosesc uneori amine secundare de 10—20 atomi de carbon în moleculă — dialchilamine, bis(hidroxialchilamine), bis(aminoalchil)amine, amine cicloalifatice etc. [53]. Agentul sinergic se adaugă într-o cantitate cel puțin egală cu cantitatea de antioxidant.

Produse vitaminice stabilizate

În funcție de gradul de dispersabilitate și de solubilizare în apă, la rece, se disting două grupe mari de produse:

a. *Pulberi solide dispersabile și hidrosolubile*

Aceste pulberi sînt caracterizate prin dispersare instantanee și dizolvare rapidă a suportului polimer în apă, la temperaturi de 15—25°C.

La acest tip de pulberi, matricea polimeră protectoare este, de obicei, constituită din gelatină cu masă

moleculară joasă şi avînd valori Bloom reduse. Gelatina poate fi utilizată ca atare sau modificată chimic cu diverşi agenţi anionici: acid ascorbic, amestec de acid ascorbic—acid citric, amestecuri de acid citric—sorboză [15, 20, 21] sau aminoacizi [12, 27, 28].

Se pot folosi şi alţi coloizi hidrofili — gumă arabică [10, 18, 54], polialcoolvinilic [18], hidrolizate proteice solubile [22], cazeină [17, 19] etc.

În scopul facilităţii dispersării rapide în apă, în pulberea cu activitate vitaminică pot fi incluşi o serie de agenţi de dispersie hidrofili, ca: metilceluloză, alginaţi de sodiu, poliacrilat de sodiu, gumă tragacanth etc. [27, 29, 38].

Aceste pulberi vitaminice se utilizează, cu precădere, pentru vitaminizarea apei de băut, a laptelui şi a altor produse alimentare lichide, cu conţinut ridicat în apă, sau a anumitor produse farmaceutice. Prin solvirea suportului polimer, se formează emulsii fine de vitamină liposolubilă, avînd o stabilitate pronunţată, de cîteva zile.

Acest tip de pulberi nu lasă reziduuri insolubile şi nu conferă miros neplăcut produselor în care sînt înglobate.

Adesea, compusul vitaminic este asociat cu uleiuri comestibile, arome şi pigmenţi alimentari (îndeosebi, carotenoide).

Pulberile vitaminice cu suportul polimer constituit din gelatină cu masă moleculară joasă s-au dovedit adecvate pentru tehnicile convenţionale de tabletare, sub presiune [14, 22, 24].

b. *Pulberi solide, dispersabile, insolubile în apă rece*

Solubilizarea lor este condiţionată de *p*H-uri neutre sau uşor bazice, de temperaturi de minimum 30—40°C şi de flora microbiană specifică tractului digestiv. Aceste pulberi, stabile la valori ridicate de umiditate şi la *p*H-uri acide, sînt destinate, în principal, utilizării ca aditivi în preparate alimentare şi farmaceutice, pentru uz uman, veterinar şi zootehnic. După ingestie, sub acţiunea sucului intestinal şi la temperatura corpului, se produce destrucţia suportului polimer, permiţînd eliberarea s.a. în emulsie U/A, forma optimă de resorbţie prin peretele intestinal a compusului lipofilic.

Pentru acest tip de pulberi, suportul polimer este constituit fie din gelatină cu masă moleculară mare şi valori Bloom ridicate (150—300), utilizată ca atare [5, 6, 13, 31], fie din gelatină cu masă moleculară relativ joasă şi valori Bloom reduse (30—60), hidrofobizată cu diverse ingrediente — pectat de calciu, sortimente de amidon cu putere redusă de hidratare, săruri anorganice insolubile în apă, săruri de acizi graşi saturaţi sau chelaţi cu anumiţi ioni metalici [7, 8, 20, 25, 35, 36, 55—57] etc.

Au mai fost utilizate sortimente de amidon cu conţinut ridicat de amiloză [9], polietilenglicoli [32], sortimente de cazeină şi proteine de origine vegetală [17, 27, 30], polipeptide obţinute prin reacţii de condensare [34], celuloză microcristalină [37] etc.

Produsele comerciale conţinînd vitamine liposolubile sînt, în general, pulberi sau granule colorate în galben-roşu brun, au dimensiuni cuprinse între 0,1 şi 0,5 mm şi valori ale densităţii în vrac de 0,4—0,7 g/cm³.

Astfel, conform prospectelor, densităţile şi distribuţia granulometrică a produselor MICROVIT A 500 (500 000 UI vitamină A/g) şi MICROVIT A 750 Super (750 000 UI vitamină A/g), aparţinînd firmei Société de chimie organique et biologique AEC, sînt următoarele:

MICROVIT A 500		
$\rho = 0{,}40-0{,}55$ g/cm³		
— particule cu	$\varnothing < 0{,}200$ mm	20,0—30,0%
— particule cu 0,200 mm <	$< \varnothing < 0{,}400$ mm	55,0—73,0%
— particule cu	$\varnothing > 0{,}400$ mm	7,0—15,0%
MICROVIT A 750 Super		
— $\rho = 0{,}60-0{,}70$ g/cm³		
— particule cu	$\varnothing < 0{,}160$ mm	$\leqslant$ 12,0%
— particule cu 0,160 mm <	$< \varnothing < 0{,}500$ mm	86,0—95,0%
— particule cu	$\varnothing < 0{,}500$ mm	$\leqslant$ 0,2%

Evaluări statistice au arătat că 1 g produs uscat conţine, în medie, 110 000 particule individuale.

Diversele sortimente comerciale sînt livrate în recipiente speciale, închise sub azot, iar producătorii garantează stabilităţi de circa 12 luni, cu condiţia respectării riguroase a instrucţiunilor de stocare şi manipulare.

Preparatele vitaminice pot conţine un singur compus vitaminic sau un amestec de vitamine liposolubile în anumite proporţii, de obicei vitamina A (ester de retinol), asociată cu vitaminele D_2 (cholecalciferol) şi D_3 (ergocalciferol).

Pentru exemplificare, sînt indicate în continuare cîteva din produsele reprezentative ale firmei F. Hoffmann — La Roche:

a. Pulberi dispersabile şi solubile în apă rece— ROVIMIX A TYPE 500 W (500 000 UI vitamină A/g), ROVIMIX D_3 TYPE 500 W (500 000 UI vitamină D_3/g), ROVIMIX E TYPE 20 W (200 UI vitamină E/g) etc.

b. Pulberi insolubile în apă rece — ROVIMIX A 500 (500 000 UI vitamină A/g), ROVIMIX E 25 (250 UI vitamină E/g), compoziţii mixte — ROVIMIX A D_3 500/170, ROVIMIX A D_3 500/100, ROVIMIX A D_3 500/63, ROVIMIX A D_3 500/50, cu rapoarte între vitaminele A şi D_3 cuprinse între 3:1 şi 10:1 (în UI).

De regulă, s.a. este reprezentată de palmitat de vitamină A (pentru uz uman), acetat de vitamină A (pentru uz veterinar), acetat de dl-α-tocoferol (vitamina E) etc. Pentru preparatele farmaceutice de uz uman, pe bază de vitamine D_2 şi D_3, se preconizează şi utilizarea unor esteri cu acizi biliari [57].

Datorită compatibilităţii cu alte produse solide, se pot realiza, fără dificultate, amestecuri polivitaminice complexe, de exemplu, pulberi sau granule de vitamine liposolubile şi hidrosolubile, sub formă de tablete sau drajeuri [22, 26, 63].

Cercetările de condiţionare şi stabilizare sub formă de particule solide au fost extinse şi asupra unor carotenoide (provitamine A): β-caroten, canthaxanthine, citranaxanthine, apocarotenali, esteri ai acizilor apocarotenici etc. [7]. Produsele comerciale care conţin carotenoide se utilizează, în principal, ca aditivi alimentari de pigmentare.

Utilizări ale pulberilor şi granulelor vitaminice

Pulberile şi granulele de vitamine A, D, E, K sînt deosebit de utile pentru următoarele scopuri:

— Utilizare în tehnicile convenţionale de tabletare a produselor farmaceutice, similar cu ingredientele solide obişnuite.

— Încorporare în diverse compoziţii multivitaminice, asocieri cu alte produse biologic-active în formă solidă (de exemplu, antibiotice) şi prelucrare ulterioară în diverse forme galenice (tablete, drajeuri, supozitoare, capsule).

— Vitaminizarea apei de băut, a laptelui şi a altor preparate alimentare cu conţinut de apă ridicat (băuturi nealcoolice etc.).

— Vitaminizarea unor produse cosmetice (creme, unguente).

— Suplimentarea conţinutului vitaminic al furajelor concentrate şi al nutreţurilor combinate (fortified feed mash).

Studii cinetice, pe animale şi subiecţi umani, privind nivelul plasmatic al vitaminelor liposolubile A, D, administrate sub formă de pulberi solide şi în formulări standard (soluţie uleioasă, emulsie U/A), au arătat că se realizează o eliberare mai lentă a s.a. din preparatele solide [58], nivelurile sanguine fiind apropiate în primele patru ore de la administrare, dar avînd valori constant mai ridicate în perioada următoare, în cazul particulelor solide [59].

Unul dintre aspectele economice importante care condiţionează imperativul creşterii producţiei zootehnice este îmbunătăţirea conţinutului calitativ al hranei animalelor, prin asigurarea unui aport ridicat de elemente nutritive, stimulatori de creştere şi agenţi de sporire a rezistenţei la infecţii şi îmbolnăviri.

Administrarea pulberilor de vitamine liposolubile în hrana păsărilor şi animalelor domestice vizează următoarele obiective:

— menţinerea nivelului de vitamine din plasma sanguină între limite normale;

— asigurarea unei viteze normale de creştere a păsărilor şi animalelor tinere;

— formarea de depozite vitaminice în ficat;

— prevenirea unor boli specifice determinate de hipovitaminoze etc.

Suplimentarea concentratelor de hrană cu vitamine stabilizate în formă solidă, administrate în doze terapeutice, a permis obţinerea unor efecte pozitive certe, comparativ cu formulările-standard: acumulări sporite de vitamine în ficat şi îmbunătăţirea metabolismului calciului şi fosforului [60—62], creşteri în greutate faţă de loturile-martor [60, 63, 64], creşterea producţiei de lapte şi protecţia superioară a acizilor graşi nesaturaţi din compoziţia acestuia [65, 66] etc.

Similar, au fost imaginate şi experimentate diverse modalităţi de suplimentare a aportului de vitamine liposolubile pentru organismul uman: includerea de granule vitaminice în preparate alimentare — fulgi de cartofi [67], în filtrul ţigărilor [68], în supozitoare [69] etc.

Stabilitatea preparatelor vitaminice solide în condiţii de utilizare

În stare uscată şi la temperatura normală (~ 20°C), preparatele vitaminice stabilizate sub formă de pulberi solide suferă modificări neînsemnate ale conţinutului de s.a., la stocări de lungă durată.

Scăderea activităţii vitaminice este accelerată de eventuale valori ridicate de temperatură şi umiditate, existente în condiţiile specifice de prelucrare şi utilizare.

De exemplu, pulberea solidă conţinînd acetat de vitamină A, microcristalină, înglobată într-o reţea de gelatină cu valori Bloom ridicate, obţinută prin procedeul dublei emulsionări, reţine activitatea iniţială (264 000 UI/g) în proporţie de 100,0, 98,0 şi 93,0%, după stocare timp de 120 de zile la temperatura camerei, 120 zile la 45°C, în atmosferă uscată şi respectiv 2 zile, la 45°C şi 70,0% umiditate relativă [6].

Analog, palmitatul de vitamină A stabilizat prin acelaşi procedeu, într-o reţea de amidon cu 40,0% amiloză, reţine 98,0% din activitatea vitaminică iniţială (33,0% gr. s.a.), maximum 4 zile, la 45°C şi 95,0% umiditate relativă [9].

Observaţii similare au fost efectuate pe pulberi vitaminice conţinînd vitaminele A, D, E, încorporate în reţele de gelatină şi hidraţi de carbon, obţinute prin alte procedee de granulare. În atmosferă relativ uscată ($\leq$ 10,0% umiditate), la temperaturi de 40—45°C, pierderile de activitate vitaminică nu au depăşit circa 10,0%, după 60—90 zile [27, 31, 35].

Date sugestive privind stabilitatea unor preparate vitaminice comerciale, incluse în diverse combinaţii cu alte ingrediente, destinate hranei animalelor, sînt prezentate în tabelele 1 şi 2 [70, 71].

Tabelul 1

STABILITATEA PRODUSELOR ROVIMIX A D, ÎN DIVERSE AMESTECURI PENTRU HRANA ANIMALELOR, LA 20°C [70]

Tipul de hrană	Conţinutul de vitamină A, după patru luni de stocare (% din conţinutul iniţial)
Terci, pastă	90—100
Înlocuitori de lapte	90—100
Turte	80—90
Concentrate proteice	90—95
Amestecuri cu substanţe minerale şi oligoelemente	85—95
Amestecuri cu melasă, uree, substanţe minerale	90—100

Tabelul 2

STABILITATEA PRODUSULUI ROVIMIX E 25 ÎN DIVERSE AMESTECURI PENTRU HRANA ANIMALELOR, LA 20°C [70, 71]

Tipul de hrană	Conţinutul de vitamină E după patru luni de stocare (% din conţinutul iniţial)
Terci, pastă	90—100
Înlocuitori de lapte	90—100
Turte	85—95
Amestecuri cu substanţe minerale şi oligoelemente	90—100

Pierderi mai pronunţate de activitate vitaminică se constată în preparatele cu conţinut de apă mai ridicat (10,0—12,0%) — paste, terciuri şi în produsele livrate sub formă de turte, chiar în cursul operaţiei de prelucrare a acestora.

De asemenea, în amestecurile complexe, prezenţa unor oligoelemente poate cataliza şi accelera degradarea vitaminelor A, D, E, la stocare de durată.

Concluzii

1. În scopul asigurării unei protecţii eficiente şi de durată a vitaminelor liposolubile de tip A, D, E, K, au fost elaborate diverse procedee de condiţionare şi stabilizare sub formă de granule solide, care conţin compusul vitaminic fin dispersat într-un suport polimer adecvat.

2. Folosirea vitaminelor liposolubile sub formă de pulberi solide oferă posibilitatea realizării unei game largi de preparate farmaceutice, alimentare, de uz veterinar şi zootehnic, pentru care formulările vitaminice standard se dovedesc neadecvate.

Bibliografie

1. SCHMIDT, P. C., Dtsch. Apoth. — Ztg., **122**, 1982, p. 103.
2. SLIWKA, W., Angew. Chem. Int. Ed., **14**, 1975, p. 539.
3. DOELKER, E. H. şi BURI, P., Pharm. Acta Helv., 50, 1975, p. 73.
4. JENSEN, F. H., Brevet S.U.A. nr. 3 265 630, 1966.
5. KOFF, A. şi WIDMER, P. F., Brevet S.U.A. nr. 3 143 475, 1964.
6. KELLER, H. F. şi KLAENI, H., Brevet Dtsch. Offen. nr. 2 812 582, 1978.
7. * * * Brevet Franţa nr. 2 012 007, 1970.
8. KAWAI, T., HIRAKAWA, S., MAKINO, T. şi UEDA, F., Brevet Japonia nr. 70, 29 997, 1970 (cf. CA., 74, 1971, 45608 y).
9. WURZBURG, O. B., TRUBIANO, P. C. şi HERBST, W., Brevet S.U.A. nr. 3 499 962, 1970.
10. ANDERSON, L. A., Brevet Anglia nr. 1 147 210, 1969.
11. HECKER, J. C. şi HAWKS, O. D., Brevet S.U.A. nr. 3 137 630, 1964.
12. * * * Brevet Anglia nr. 1 200 906, 1970.
13. WERNER, R., NUERRENBACH, A. şi FREYSCHLAG, H., Brevet R.F.G. nr. 1 617 331, 1974.
14. CANNALONGA, M. A. şi MAGID, L., Brevet S.U.A. nr. 2 756 177, 1956.
15. EISENSTEIN, Ph. P., Brevet S.U.A. nr. 3 138 532, 1964.
16. * * * Brevet Franţa nr. 2 046 553, 1971.
17. INOUE, H., TOKUDA, S. şi KAWAI, T., Brevet Japonia nr. 69, 09 292. 1969 (C.A., 71, 1969, 74049 k).
18. * * * Brevet Neth. Appl. nr. 6 607 282, 1966 (C.A., 66, 1967, 88652 k).
19. SHIUSHIRO, O., Brevet S.U.A. nr. 3 056 728, 1962.
20. * * * Brevet Neth. Appl. nr. 6 511 632, 1966 (C.A., 65, 1966, 8688 d).
21. CANNALONGA, M. A. şi COHEN, N., Brevet S. U.A. nr. 3 558 323, 1971.
22. BUNNELL, R. H. şi CANNALONGA, M. A., Brevet S.U.A. nr. 3 608 083, 1971.
23. CORT, W. şi NEWMARK, H. L., Brevet S.U.A. nr. 3 749 799, 1973.
24. CANNALONGA, M. A. şi CZARECKI, L. V., Brevet S.U.A. nr. 3 914 430, 1975; nr. 3 947 596, 1976; nr. 3 959 472, 1976; nr. 3 962 384, 1976.
25. GREVENSTUK, A. B. şi HODGESTEGER, F.J.J., Brevet S.U.A. nr. 3 202 731, 1965.
26. * * * Brevet Belgia nr. 818 061, 1975.
27. SAKURAI, Y., FUJIMARI, M., WATANABE, Y., OTANI, H. § TAMURO, H., Brevete Japonia nr. 70, 38 348, 1970 (C.A., 74, 1971, 79590 b), nr. 70, 38 349, 1970 (C.A., 74, 1971, 79591 c).
28. HARADA, H., Brevet Japonia nr. 76, 11 077, 1976 (C.A., 85, 1976., 112762 m).
29. SAWAI, H. şi KUSANO, I., Brevet Japonia nr. 73, 49 917, 1973 (C.A., 79, 1973, 139658 v).
30. OHWAKI, N. şi OHBATA, T., Brevet Japonia nr. 75, 101 519, 1975 C.A., 83, 1975, 183 395 p).
31. * * * Brevet Anglia nr. 1 178 369, 1970.
32. x x x Brevet Anglia nr. 1 178 622, 1970.
33. LIM, F. şi MOSS, R. D., Brevet Anglia nr. 2 086 835, 1982 (C.A., 97, 1982, 203 219 d).
34. SUENAGA, F. şi SATO, N., Brevet Japonia nr. 75, 28 076, 1975 (C.A., 85, 1976, 161 454 w).
35. FURUHASHI, T. şi HAYASHIBARA, T., Brevet Japonia nr. 75, 13 521, 1975 (C.A., 83, 1975, 15687 s).
36. KATZEN, S., Brevet S.U.A. nr. 3 962 416, 1976.
37. DUNLEAVY, J. F., Jr., Brevet Anglia nr. 1 148 802, 1969.
38. BENTON, C. H., Jr., Brevet Anglia nr. 1 007 161, 1965.
39. * * * Brevet Japonia nr. 81, 154 479, 1981 (C.A., 96, 1982, 103 983 j).
40. SPIEGL, P. şi JASEK, W., Sci. Pharm., 45, 1977, p. 47.
41. BERSENEVA, E. A., DONTSOVA, G. I. şi CHLENOV, V. A., Khim. Farm. Zh., 10 1976, p. 83.
42. BERSENEVA, F. A., Khim. — Farm. Zh., 11, 1977, p. 131.
43. KOBAYASHI, T. Brevet Japonia nr. 76, 47 661, 1976 (C.A., 86, 1976, 92196 v).
44. BALUCH, J., RAK, J. şi VITKOVA, M. Farm. Obz., 51, 1982, p. 261.
45. CADORNIGA, R., LASTRES, J. L. şi FRUTOS, P., Boll. Chim. Fram., 118, 1979, p. 380.
46. YAMAMOTO, R. şi TAKAHASHI, T., Brevet Japonia nr. 70, 40 080, 1970 (C.A., 74, 1971, 103 032 u).
47. KNOBLOCH, E., JANATA, V., ANSKOVA, M., MNORECEK, K., MATONSOVA, O. şi LIKAROVA, M., Cesk. Farm., 20, 1971, p. 244.
48. KOZLOV, E. I., IVANOVA, R A. şi SAVOSINA, L. S., Khim. — Farm. Zh., 5, 1971, p. 24.
49. KOZLOV, F. I. şi IVANOVA, R. A., Farmatsiya (Moscova), 26, 1977, p. 19.
50. KOZLOV, E. I., IVANOVA, R. A. şi LOPATNIKOVA, E., Khim. — Farm. Zh., 11, 1977, p. 55.
51. KOZLOV, E. I., IVANOVA, R. A., SAVOSINA, L. S. şi KLYUCHKIN, V. V., Khim. — Farm.Zh., 7, 1973, p. 40.
52. KOZLOV, E. I., IVANOVA, R. A., DUBUR, G. Ya. şi ULDRIKIS, Ya. R., Khim. — Farm. Zh., 12, 1978, p. 101.
53. * * * Brevet Belgia nr. 640 508, 1964.
54. MICHALSKI, K., SMAZYNSKI, T., KLAUZE, M. CZERKANSKI, M., SIUDA, M., PRZEPIERA, S. şi MAYER, Z., Brevet R.P.P. nr. 109 345, 1981.
55. SPALENY, Y., KUCHARSKY, J., LOMJANSKY, J. şi TOMLIN, P., Brevet R.S.C. nr. 172 543, 1978.
56. HORE, HIU-MIN, TSO, LIEN-KUANG, CHANG, LAN-TING şi TSUI, LUNG-SHENG, Yao Hsueh Tung Pao, 15, 1980, p. 15.
57. * * * Brevet Japonia nr. 80, 69 562, 1981 (C.A., 95, 1981, 121145 w).
58. SHELLEY, R. S., JUN, H. W., PRICE, J. C. şi CADWALLADER, P. F., J. Pharm. Sci., 71, 1982, p. 904.
59. FASCETTI, P., SILVESTRI, S., BOLDRINI, A., Boll. Chim. Farm., 115, 1976, p. 108.
60. BRYTSKOV, V. E., KLEMENTEVA, I. V., SMIRNOVA, T. N., KOZLOVA, F. D., KRYUKOV, V. S. şi EGOROV, I. A., Veterinariia (Moscova), 5, 1980, p. 62.
61. HRDLICKA, J., Biol. Chem. Vyz. Zvirat., 10, 1974, p. 351.
62. LUTHER, R. M., Proc. S. D., Acad. Sci., 59, 1980. p. 119.
63. MEYBURG, G., Brevet Dtsch. Offen. nr. 25 00 246, 1976.
64. BRYTSKOV, V. E., AVAKUMOV, V. E., LEVINA, L. N., KOZLOVA, E. D., Veterinariia (Moscova), 4, 1978, p. 95.
65. GERASHCHENKO, A. M., SHUBIN, A. A., Zhivotnovodtsvo, 5, 1978, p. 42.
66. RENNER, F. şi HAHN, C., Milchwissenschaft, 34, 1979, p. 11.
67. BOROSHOK, M. J. şi HAMMES, P. A., Brevet S.U.A. nr. 3 767 825, 1973.
68. NELSON, J. W. şi BARRY, F. H., Brevet S. U.A. nr. 3 339 558, 1967.
69. SELLES, F. E. şi CAMACHO, S. M. A., Galenica Acta, 25, 1973, p. 21; 25, 1973, p. 157.
70. HOFFMANN — LA ROCHE F., Prospectele produselor ROVIMIX E 25, ROVIMIX A D_4, 1978.
71. KLÄUI, H., Acta Agr. Scand. Suppl. 19, 1973, p. 219.

Intrat în redacţie: 23.IV.1984

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A XANTONEI

Brevet R.S.R. Nr. 83188

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a xantonei din acidul *o*-clorbenzoic şi fenol, intermediar în sinteze organice şi la fabricarea unor medicamente.

Prin procedeul conform invenţiei se supun reacţiei de condensare acidul *o*-clorbenzoic cu fenol în prezenţa hidroxidului de potasiu la temperatura de 140—150°C, după care se realizează extracţia acidului *o*-fenoxibenzoic cu benzen, diclormetan, cloroform sau clorbenzen. Ciclizarea are loc cu acid sulfuric concentrat în aceşti solvenţi, fără izolarea şi purificarea acidului *o*-fenoxibenzoic obţinut ca intermediar.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se evită folosirea temperaturilor ridicate şi formarea răşinilor în cantităţi mari;

— se evită purificările, deoarece din reacţie se obţine produsul într-o formă de puritate avansată;

— se obţin randamente de 70%;

— procedeul se poate uşor reproduce şi în cantităţi industriale.

Dosar nr. 105100
Data înregistrării: 14.08.1981
Data publicării: 28.02.1984

Int. Cl³.: C07 D311/84
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca.

MIHAI CRUCEANU
MIHAELA GRECU
ANGELA POPA
EVELINE POPOVICI
MARIA ALEXANDROAEI
AURELIA VASILE
CONSTANTIN LUCA

Reologia pastelor detergente cu conținut de zeoliți sintetici

C.Z.: 532.135: 661.185

Studiul reologic al pastelor detergente cu conținut de zeoliți s-a efectuat pentru detergenții granulați cu 20, 15, și 12% substanță activă și în care 25% din conținutul de tripolifosfatul de sodiu este înlocuit cu zeoliți sintetici. Determinările s-au efectuat pentru două tipuri de zeoliți sintetici: zeolit HAB A 40 și zeolit ZPI-12. Studiul arată că sistemul mixt de condiționare format din tripolifosfat de sodiu + zeoliți sintetici conduce la obținerea de paste cu conținut de 65—70% substanță uscată, cu o bună fluiditate, care pot fi ușor pompate și prelucrate în procesul de fabricare a detergenților granulați prin atomizare. Condiția pentru aplicarea industrială a zeoliților în detergenți, este legată de rezolvarea problemelor de curgere liberă și transport al acestora.

The rheological study of the detergent pastes containing zeolites was performed for detergents granulated with 20, 15 and 12% active ingredient and in which 25% of the sodium tripolyphosphate is replaced by synthetic zeolites. Determinations were made on two types of synthetic zeolites: HAB A 40 and ZPI-12. The paper shows that the mixt conditioning system made of sodium tripolyphosphate and synthetic zeolites leads to the obtaining of pastes with a 65—77% dry substance content, with good fluidity which can be easily pumped and processed in the manufacturing process of detergents granulating by atomization. The condition for the industrial application of zeolites in detergents is related to the solving of the problem of detergents free flow and transport.

Реологическое изучение поверхностноактивных паст, содержащих цеолиты проводилось на гранулированных детергентах с 20, 15 и 12% активного вещества в которых 25% триполифосфат натрия заменялось синтетическими цеолитами. Использовали 2 вида цеолитов: цеолит HAB A 40 и цеолит ZPI-12. Работы показали, что смешанная система кондиционирования триполифосфат натрия+ синтетические цеолиты позволяет получить пасты высокого (65—70%) содержания сухого вещества и хорошей текучести, которые можно легко перекачивать и обрабатывать в процессе производства детергентов, гранулированных атомизацией.

În ultimul timp, pe plan mondial, se manifestă tendința de condiționare a detergenților prin înlocuirea parțială a tripolifosfatului de sodiu cu zeoliți naturali și sintetici [1—3].

Această lucrare are la bază considerente de natură tehnologică, legate de fabricarea detergenților granulați prin procedeul uscării prin atomizare.

Fabricarea detergenților prin atomizare comportă două faze principale: faza de preparare și stocare a pastei și faza de atomizare a pastei.

În general, se tinde ca formulările să fie elaborate astfel încît să conducă la obținerea unei paste suficient de fluide, pentru a fi ușor pompată și pulverizată, dar de concentrație în substanțe solide suficient de mare, în vederea micșorării consumului specific de energie necesar uscării și pentru a se mări capacitatea turnurilor de atomizare [4].

În procesele de fabricare a detergenților, caracteristicile reologice sînt mărimi importante pentru operațiile tehnologice de amestecare, pompare, pulverizare.

Viscozitatea pastei (slurry) de detergent, pentru un agent de suprafață dat, depinde de cantitatea și caracteristicile celorlalți agenți de condiționare.

Datele din literatură [4] arată că viscozitatea pastelor de detergenți este puternic influențată de prezența tripolifosfatului de sodiu, influență datorată procesului de hidratare a acestuia.

Majoritatea formulărilor detergente conțin tripolifosfat de sodiu anhidru fază II, termodinamic stabilă, care se hidratează lent și formează paste mai omogene [4—8].

Dr. ing. MIHAI CRUCEANU, dr. chim. ANGELA POPA, dr. chim. EVELINE POPOVICI, chim. MARIA ALEXANDROAEI, chim. AURELIA VASILE și dr. chim. CONSTANTIN LUCA Institutul Politehnic-Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. MIHAELA GRECU, ICECHIM—București.

Utilizarea zeoliților în condiționarea detergenților fiind un domeniu nou, în literatură se găsesc puține informații [13] privind influența zeoliților asupra viscozității pastelor detergente.

Scopul lucrării constă în studiul viscozității pastelor detergente conținînd zeolit și în stabilirea condițiilor optime pentru obținerea unei paste concentrate și fluide, în care o parte (25%) din cantitatea de tripolifosfat de sodiu s-a înlocuit cu zeolit sintetic Na A de tipul:

— zeolit-etalon pentru detergenți HAB A 40 (Degussa) [10];

— zeolit ZPI — 12 (Institutul Politehnic-Iași) [1, 2].

Partea experimentală

S-a verificat viscozitatea pastelor detergente (slurry) pentru tot domeniul practic utilizat industrial, astfel:

— variația viscozității în funcție de temperatură (60—80°C);

— influența conținutului total de substanță uscată asupra viscozității (s.u. = 55—70%);

— influența conținutului de substanță activă în detergentul finit (s.a. = 12, 15 și 20%) asupra proprietăților reologice ale pastelor cu conținut diferit de substanță uscată (s.u. = 55, 60, 65 și 70%);

— compararea reologică a pastelor cu conținut de 30% tripolifosfat de sodiu, față de cele cu conținut de tripolifosfat sodiu + zeolit (înlocuiește 25% din TPPNa) și de cele cu 30% zeolit.

Prepararea pastelor s-a executat pentru o rețetă simplificată de detergent (notată „T") de tipul:

— substanță activă (liniar-alchilbenzen-sulfonat sare de sodiu)	12—20%
— tripolifosfat de sodiu (cu 90% fază II)	30%
— sulfat de sodiu (calitatea II) rest pînă la	100%

În formulările cu conținut de zeolit se face înlocuirea tripolifosfatului de sodiu în proporție de 25%, deci detergentul finit conține 7,5% zeolit.

S-a lucrat cu două tipuri de zeoliți:

— zeolit HAB A 40 (rețete notate „TH");

— zeolit ZPI—12 (rețete notate „TZ").

Formularea cu conținut de 30% zeolit, fără tripolifosfat de sodiu, este notată „Z".

Prepararea pastelor s-a executat pentru o formulare tip într-un vas de sticlă prevăzut cu agitator și manta de încălzire, termostatat.

Ordinea de introducere a componenților a fost: soluția apoasă a agentului de suprafață, apă, sărurile de condiționare (sulfat, zeolit și, în final, tripolifosfatul de sodiu).

Timpul de preparare a unei șarje este de 45 min.

Fluiditatea și proprietățile de curgere a pastelor s-au testat prin determinare de viscozitate, folosind un viscozimetru rotativ tip Rheotest 2, corpul măsurător S_2, raportul cilindrilor coaxiali $r/R = 0{,}94$. În diagrame se folosesc notațiile:

$T^{\text{temp, °C}}_{\text{conc. s.u.}}$ $TH^{\text{temp, °C}}_{\text{conc. s.u.}}$ $TZ^{\text{temp. °C}}_{\text{conc. s.u.}}$ $Z^{\text{temp, °C}}_{\text{conc. s.u.}}$

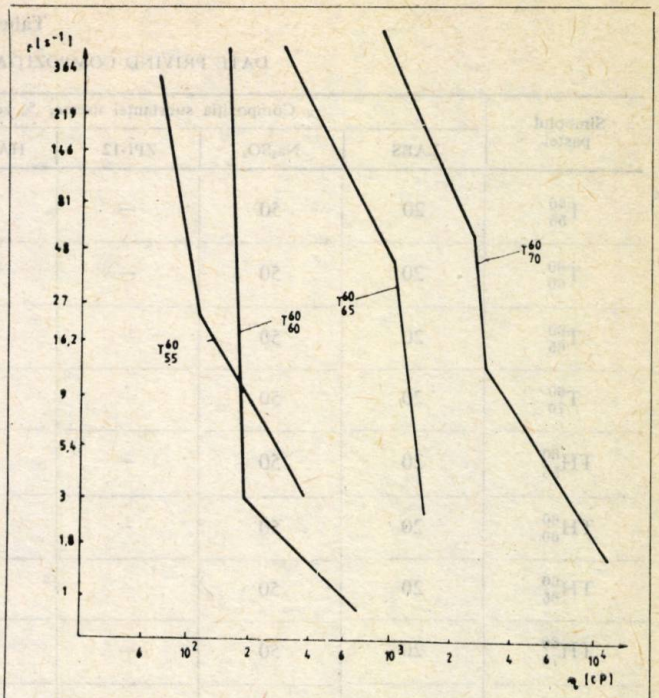


Fig. 1. Variația viscozității pastelor detergente, conținînd tripolifosfat de sodiu, în funcție de viteza de forfecare, la 60°C.

Rezultate și interpretări

Studiul variației viscozității în funcție de viteza de forfecare, efectuat asupra pastelor de detergenți, a arătat că acestea se comportă ca fluide nenewtoniene, a căror fluiditate este dependentă de conținutul în substanță uscată, cît și de temperatură și proporția TPPNa/zeolit.

Rezultatele obținute sînt reprezentate grafic (logaritmic), prin variația viscozității dinamice η (cP) și a vitezei de forfecare $Dr(s^{-1})$.

a. *Reologia pastelor detergenților care conțin 20% substanță activă*

Compoziția pastelor studiate este redată în tabelul 1. Pentru a pune în evidență influența conținutului de substanță uscată din paste asupra viscozității acestora, s-au comparat probe preparate la temperatură constantă, atît pentru sistemul ce conține numai tripolifosfat de sodiu (fig. 1), cît și pentru sistemul mixt tripolifosfat de sodiu—zeolit (fig. 2 *a* și *b*).

Se constată că, în cazul probelor conținînd 30% tripolifosfat de sodiu în substanță uscată, viscozitatea pastelor crește progresiv cu creșterea conținutului în substanță uscată.

Reiese, din figura 2, pe de o parte, că, în toate cazurile, odată cu creșterea conținutului în substanță uscată crește viscozitatea pastelor conținînd sistem mixt de condiționare, iar pe de altă parte, se observă că introducerea zeoliților nu modifică ordinul de mărime a viscozității.

Cu scopul de a sublinia influența zeoliților cercetați asupra viscozității pastelor detergente, s-a cercetat viscozitatea pastelor în care conținutul de substanță uscată a fost constant și în care 25% din TPPNa s-a înlocuit cu zeolit, comparativ cu pasta conținînd numai TPPNa.

Tabelul 1

DATE PRIVIND COMPOZIȚIA ȘI PREPARAREA PASTELOR

Simbolul pastei	Compoziția substanței uscate, % zeolit					Compoziție pastă, %		Temperatură, °C
	LABS	Na_2SO_4	ZPI-12	HABA-40	TPPNa	s.u.	apă 15°C	
T_{55}^{60}	20	50	—	—	30	55	45	60
T_{60}^{60}	20	50	—	—	30	60	40	60
T_{65}^{60}	20	50	—	—	30	65	35	60
T_{70}^{60}	20	50	—	—	30	70	30	60
TH_{55}^{60}	20	50	—	7,5	22,5	55	45	60
TH_{60}^{60}	20	50	—	7,5	22,5	60	40	60
TH_{65}^{60}	20	50	—	7,5	22,5	65	35	60
TH_{70}^{60}	20	50	—	7,5	22,5	70	30	60
TZ_{55}^{60}	20	50	7,5	—	22,5	55	45	60
TZ_{60}^{60}	20	50	7,5	—	22,5	60	40	60
TZ_{65}^{60}	20	50	7,5	—	22,5	65	35	60
TZ_{70}^{60}	20	50	7,5	—	22,5	70	30	60
Z_{70}^{60}	20	50	30	—	—	70	30	60
T_{70}^{70}	20	50	—	—	30	70	30	70
T_{70}^{80}	20	50	—	—	30	70	30	80
TZ_{70}^{70}	20	50	7,5	—	22,5	70	30	70
TZ_{70}^{80}	20	50	7,5	—	22,5	70	30	80
TH_{70}^{80}	20	50	—	7,5	22,5	70	30	80

În cazul pastelor detergente conținînd 55% și, respectiv, 60% substanță uscată, se constată că variația viscozității are loc în ordinea:

$$\eta\, T_{55}^{60} < \eta\, TZ_{55}^{60} < \eta\, TH_{55}^{60}$$

Analizînd variația viscozității în funcție de D_r, pentru pastele detergente concentrate, conținînd 65% și, respectiv, 70% substanță uscată, se constată că introducerea zeoliților conduce la micșorarea viscozității pastelor, în ordine:

$$\eta\, T_{65}^{60} > \eta\, TH_{65}^{60} > \eta\, TZ_{65}^{60}$$

Aceste date experimentale scot în evidență posibilitatea utilizării unor paste concentrate, conținînd zeolit, și care posedă o viscozitate ce le permite a fi avantajos pompate și pulverizate.

Pentru a sublinia influența zeolitului asupra viscozității pastelor, s-au comparat, sub aspectul variației viscozității în funcție de D_r, paste conținînd numai tripolifosfat de sodiu, respectiv numai zeolit ZPI-12 și paste conținînd atît zeolit ZPI-12, cît și tripolifosfat de sodiu.

La un conținut mare de substanță uscată, se constată că viscozitatea pastelor conținînd numai zeolit este mai mare decît cea a pastelor conținînd numai tripolifosfat de sodiu. Se remarcă, însă, că viscozitatea pastelor conținînd amestecul celor doi agenți de condiționare este mai mică, fapt care scoate în evidență un efect sinergetic al sistemului mixt de condiționare.

Se știe că hidratarea tripolifosfatului de sodiu este responsabilă de creșterea viscozității pastelor detergente. Zeoliții, [14], substanțe poroase, cu suprafață

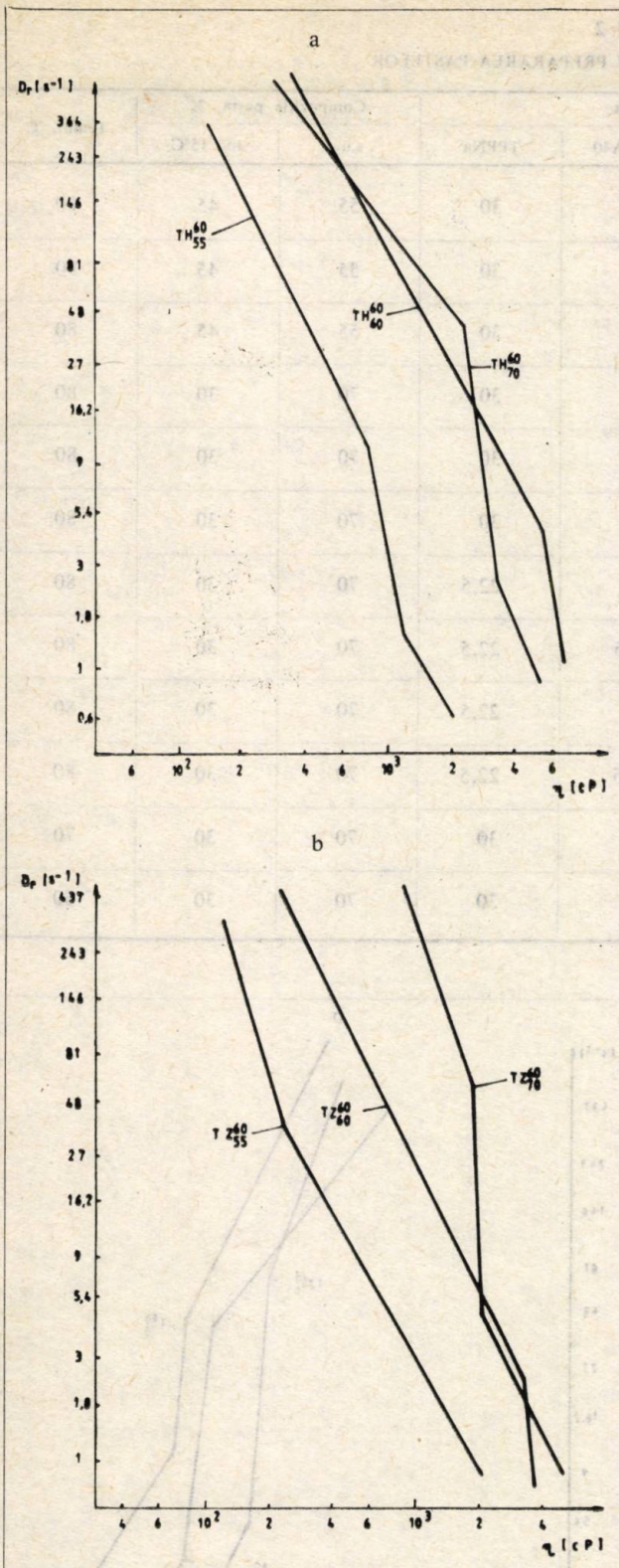


Fig. 2. Variaţa vîscozităţii în funcţ viteza ie de de forfecare, la 60°C, la pastele detergente conţinînd sistem mixt de condiţionare:
a — tripolifosfat de sodiu — zeolit HAB; *b* — tripolifosfat de sodiu — zeolit ZPI — 12.

specifică mare şi o capacitate mare de adsorbţie a apei, defavorizează procesul de hidratare a tripolifosfatului de sodiu, datorită reţinerii puternice a apei, conducînd la micşorarea viscozităţii pastelor, fenomen cu atît mai evident cu cît conţinutul în substanţă uscată este mai mare.

Influenţa temperaturii asupra viscozităţii pastelor detergente s-a studiat în domeniul 60—80°C.

Se constată că, odată cu creşterea temperaturii, viscozitatea pastelor cercetate scade, iar la 80°C

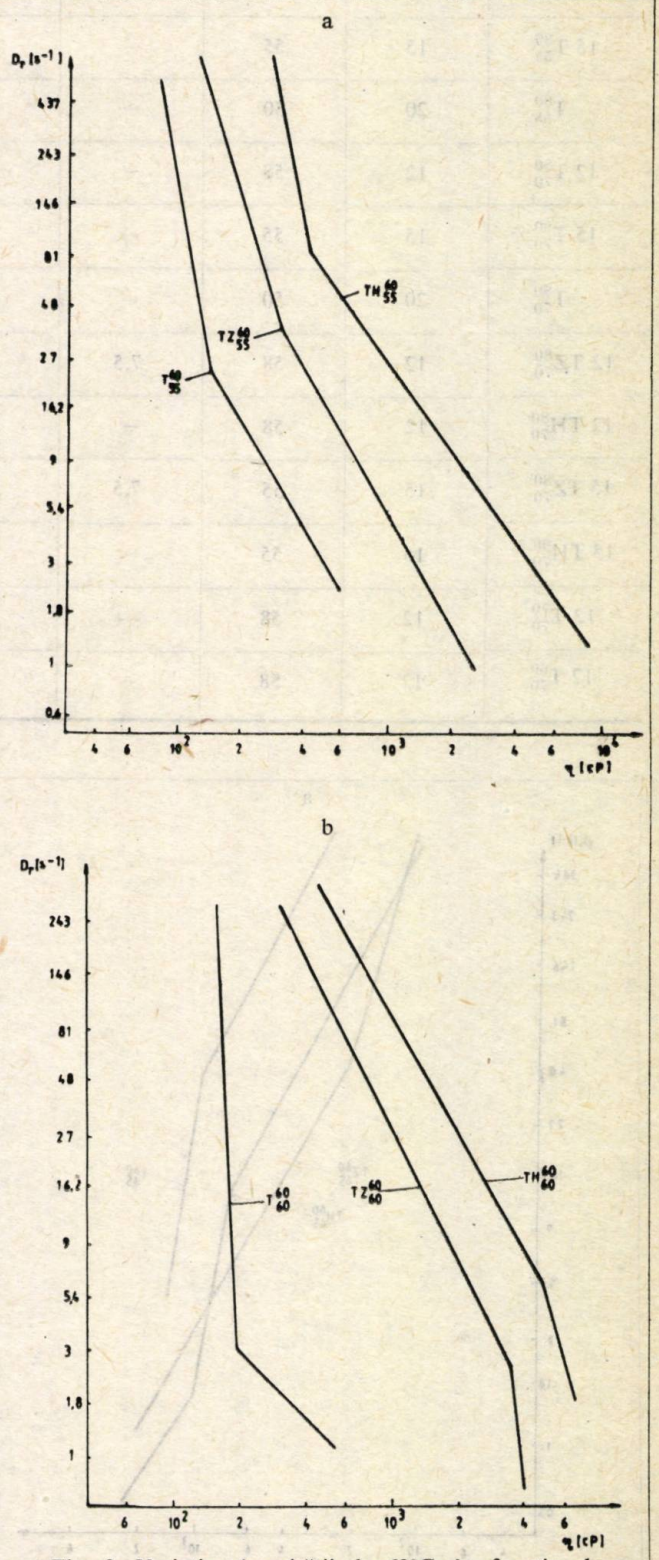


Fig. 3. Variaţia vîscozităţii, la 60°C, în funcţie de D_r, la pastele detergente conţinînd:
a — 55% s.u.; *b* — 60% s.u.

Tabelul 2

DATE PRIVIND COMPOZIȚIA ȘI PREPARAREA PASTELOR

Simbol pastă	Compoziția substanței uscate, % zeolit					Compoziție pastă, %		Temp., °C
	LABS	Na_2SO_4	ZPI-12	HAB-A40	TPPNa	s.u.	apă 15°C	
12 T^{80}_{55}	12	58	—	—	30	55	45	80
15 T^{80}_{55}	15	55	—	—	30	55	45	80
T^{80}_{55}	20	50	—	—	30	55	45	80
12 T^{80}_{70}	12	58	—	—	30	70	30	80
15 T^{80}_{70}	15	55	—	—	30	70	30	80
T^{80}_{70}	20	50	—	—	30	70	30	80
12 TZ^{80}_{70}	12	58	7,5	—	22,5	70	30	80
12 TH^{80}_{70}	12	58	—	7,5	22,5	70	30	80
15 TZ^{80}_{70}	15	55	7,5	—	22,5	70	30	80
15 TH^{80}_{70}	15	55	—	7,5	22,5	70	30	80
12 T^{70}_{70}	12	58	—	—	30	70	30	70
12 T^{60}_{70}	12	58	—	—	30	70	30	60

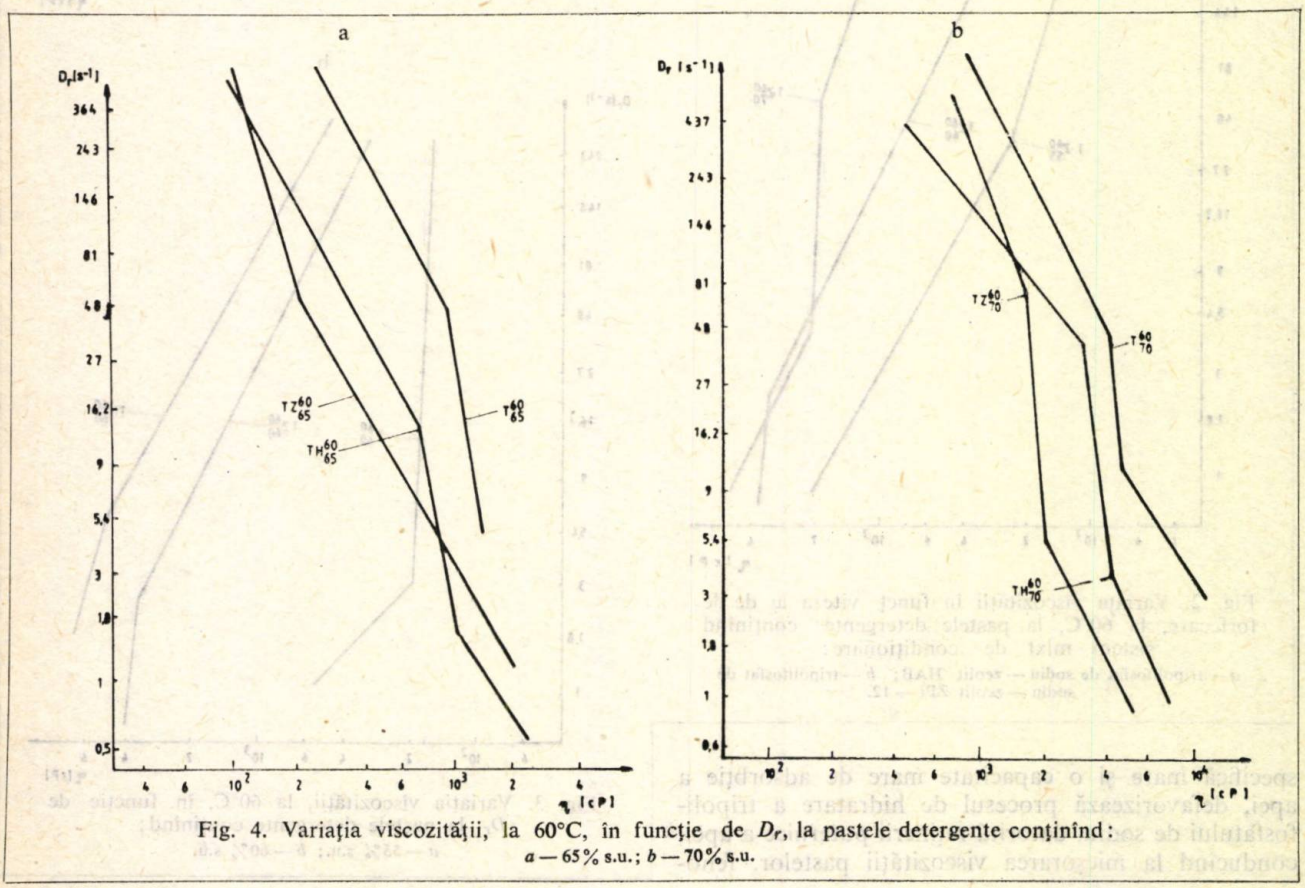


Fig. 4. Variația viscozității, la 60°C, în funcție de D_r, la pastele detergente conținînd: *a* — 65% s.u.; *b* — 70% s.u.

adaosul de zeolit în pastele detergente concentrate conduce la următoarea variație a viscozității:

$$\eta\, T_{70}^{80} > \eta\, TH_{70}^{80} > \eta\, TZ_{70}^{80}$$

b. *Reologia pastelor detergenților cu conținut de 12—15% substanță activă*

Studiul pastelor detergente bazate pe formulări tip cu conținut redus de substanță activă (12 și 15%) și adaos de zeolit este necesar pentru stabilirea unor condiții îmbunătățite pentru obținerea unor paste fluidizate.

Rezultatele experimentale se compară cu cele obținute pentru formularea-etalon, a substanței uscate, fără condiționarea cu zeolit, care conține 20% substanță activă și 30% TPPNa (notată „T"). Compoziția pastelor studiate este redată în tabelul 2.

Deoarece se cunoaște influența conținutului de substanță uscată asupra proprietăților de curgere a pastelor detergente, pentru a reliefa influența manifestată de proporția de substanță activă s-au cercetat paste cu conținut constant de substanță uscată.

Se constată că, odată cu scăderea conținutului de substanță activă, viscozitatea pastelor de detergenți condiționate cu tripolifosfat de sodiu crește, atît pentru cazul pastelor cu concentrație de 55%, cît și pentru cele concentrate cu 70% substanță uscată. Această comportare deranjează procesul de fabricare a detergenților prin procedeul uscării prin atomizare, în special în faza de preparare și pulverizare a pastei, conducînd la mărirea consumului specific de energie și la greutăți în funcționarea și întreținerea pompelor.

Cu scopul de a optimiza proprietățile de curgere a pastelor detergente, fiind cunoscută influența pozitivă,

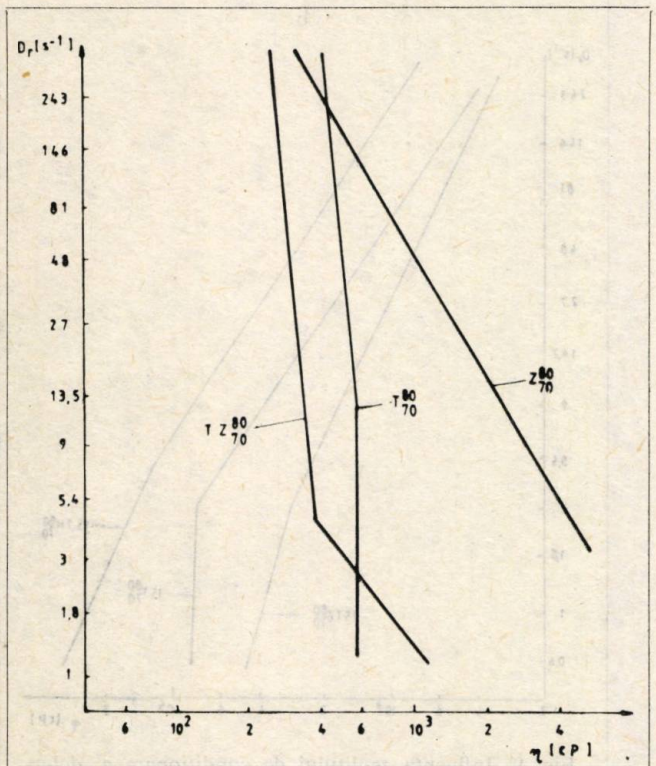


Fig. 5. Variația vîscozității în funcție de viteza de forfecare la pastele detergente concentrate: T_{70}^{80}, Z_{70}^{80}, TZ_{70}^{80}

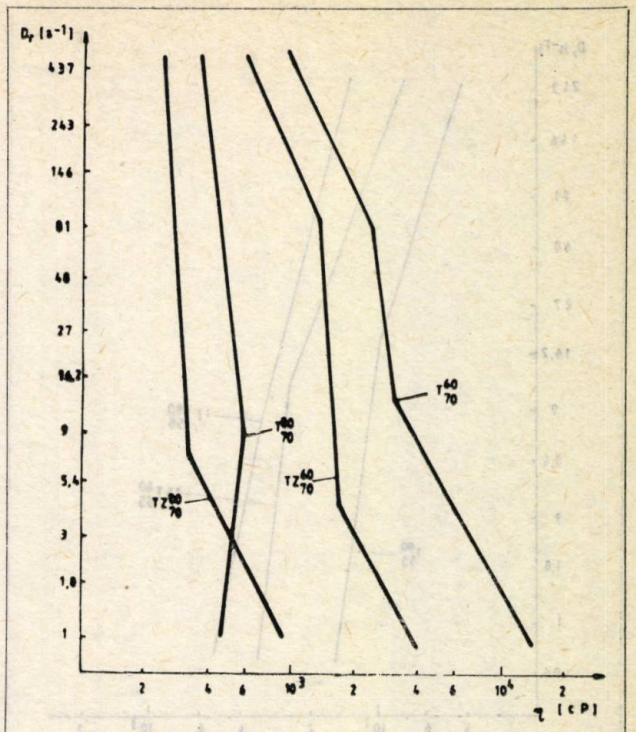


Fig. 6. Variația viscozității în funcție de D_r, în intervalul 60—80 °C, pentru pastele detergente conținînd 70% s.u.

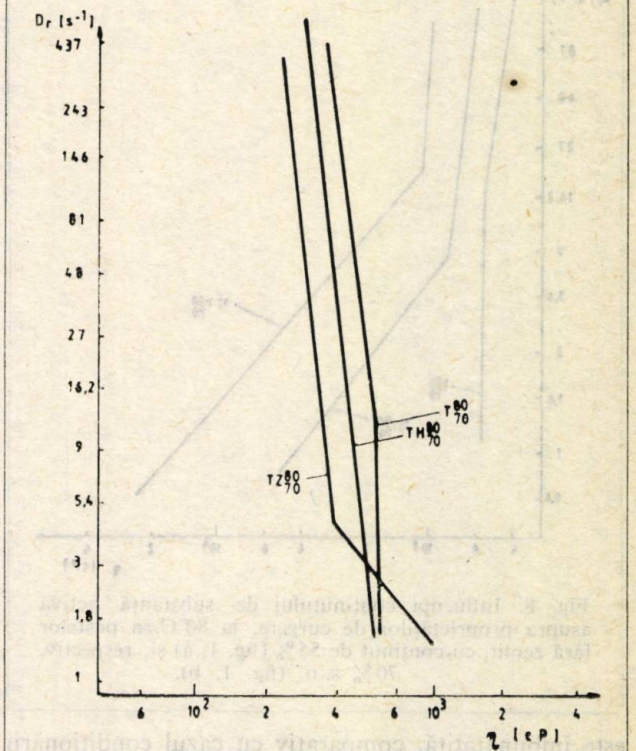


Fig. 7. Variația viscozității, la 80°C, în funcție de D_r, la pastele detergente concentrate conținînd zeolit.

de micșorare a viscozității acestora, manifestată de introducerea zeoliților în procesul de condiționare a detergenților, s-au realizat analize reologice ale pastelor cu formulări conținînd 12, 15 și, respectiv, 20% substanță activă, condiționată cu zeolit.

Din figura 9 se constată că fluiditatea pastelor de detergenți condiționați cu zeoliți HAB A 40 și ZPI-12

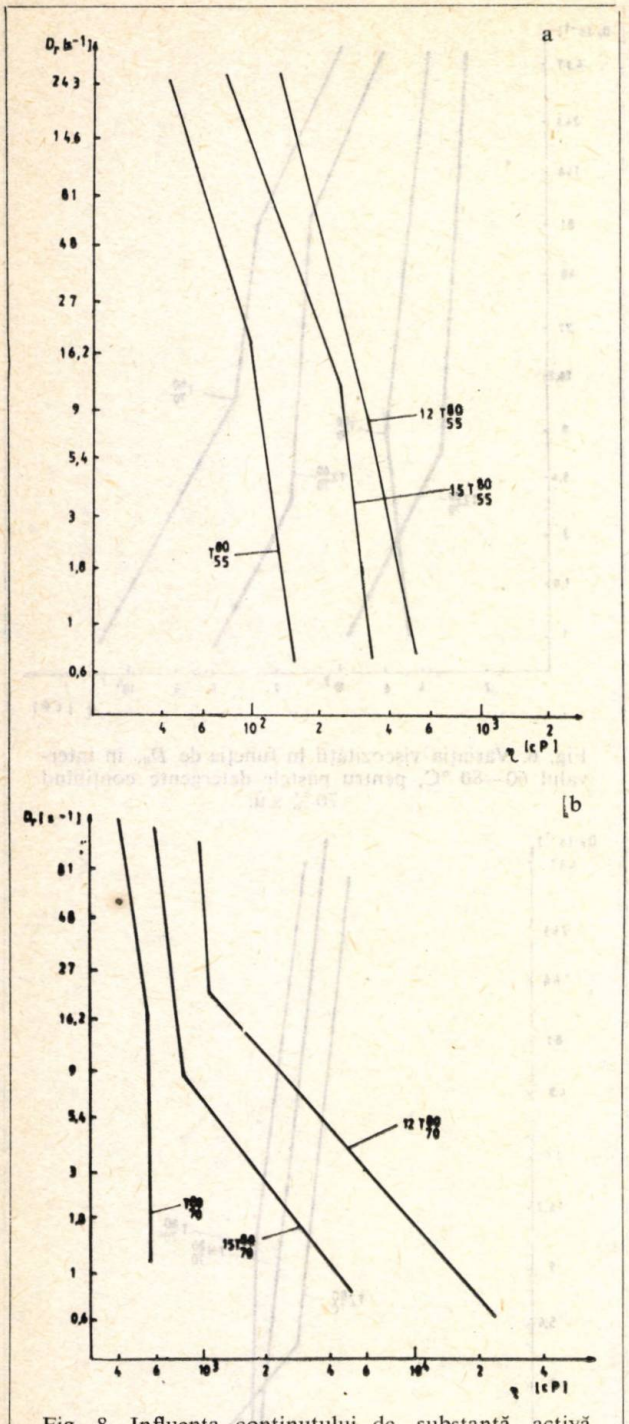


Fig. 8. Influenţa conţinutului de substanţă activă asupra proprietăţilor de curgere, la 80°C, a pastelor fără zeolit, cu conţinut de 55% (fig. 1. a) şi, respectiv, 70% s. u. (fig. 1. b).

este îmbunătăţită, comparativ cu cazul condiţionării cu TPPNa. Totodată, se observă că ordinul de mărime a viscozităţii pastelor detergente, bazate pe formulări cu conţinut redus de substanţă activă şi adaos de zeolit, este acelaşi ca şi în cazul pastelor bazate pe formulări-etalon cu 20% substanţă activă, fără zeolit.

Aceste rezultate experimentale subliniază rolul important pe care îl joacă sistemul mixt de condiţionare a TPPNa-zeolit.

Un alt factor care influenţează viscozitatea pastelor detergente este temperatura. Analizînd fluiditatea pastelor de detergenţi în intervalul de temperatură 60—80°C, se constată că, odată cu creşterea temperaturii, viscozitatea pastelor de detergenţi se micşorează, fapt important pentru asigurarea condiţiilor de amestecare, pompare şi pulverizare a pastei.

Factorul decisiv în utilizarea industrială este obţinerea zeoliţilor cu curgere liberă, care să nu ducă la pierderi de produs, aglomerări în buncăre şi pe benzile de transport sau la poluare atmosferică.

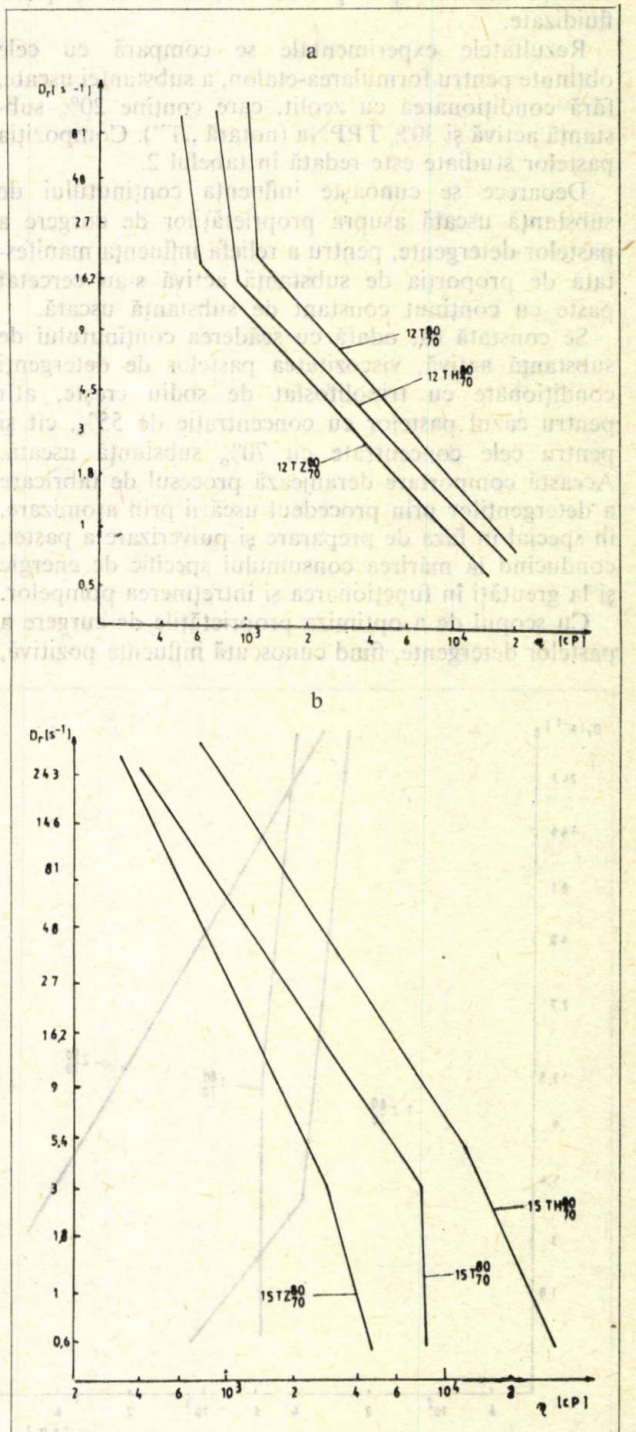


Fig. 9. Influenţa zeolitului de condiţionare a detergenţilor asupra proprietăţilor de curgere, la 80°C, a pastelor de detergenţi conţinînd 70% s. u. formulare tip cu 12% s. u. (2a) şi, respectiv, 15% s. u. (2b).

Concluzii

Pastele detergente se comportă, din punct de vedere reologic, ca fluide nenewtoniene, a căror fluiditate este dependentă de conținutul în substanță uscată, de compoziția substanței uscate și de temperatură.

În cazul formulărilor conținînd 20% substanță activă, condițiile optime pentru obținerea unor paste detergente fluide, ușor prelucrabile în procesul de condiționare a detergenților, sînt îndeplinite în cazul pastelor cu concentrația de 65—70% substanță uscată, în care maximum 25% din tripolifosfatul de sodiu s-au înlocuit cu zeolit ZPI-12.

Studiul viscozității pastelor detergente bazate pe formulări cu conținut de 12 și 15% substanță activă a condus la stabilirea condițiilor pentru obținerea unor paste fluide:

— înlocuirea parțială în proporție de maximum 25% a tripolifosfatului de sodiu cu zeolit ZPI-12;

— conținut ridicat în substanță uscată în pastă și temperatura de preparare a pastei de 80°C.

Condiția pentru aplicarea industrială a zeoliților în detergenți este legată de rezolvarea problemelor de curgere liberă și transport al acestora.

Astfel, este necesar a se asigura posibilitatea de încărcare a zeolitului în containere speciale, iar descărcarea acestora trebuie să se poată face direct în silozurile de săruri.

Lista de prescurtări

LABSNa — liniar-alchilbenzensulfonat, sare de sodiu;
TPPNa — tripolifosfat de sodiu;
s.a. — conținut de substanță activă în detergent;
s.u. — conținut de substanță uscată al pastei detergente;
T — rețetură cu conținut de 30% TPPNa;
TH — rețetură cu 22,5% TPPNa + 7,5% zeolit HAB A 40;
TZ — rețetură cu 22,5% TPPNa + 7,5% zeolit ZPI_{12};
η — viscozitate dinamică, cP;
D_r — viteză de forfecare, s^{-1}.

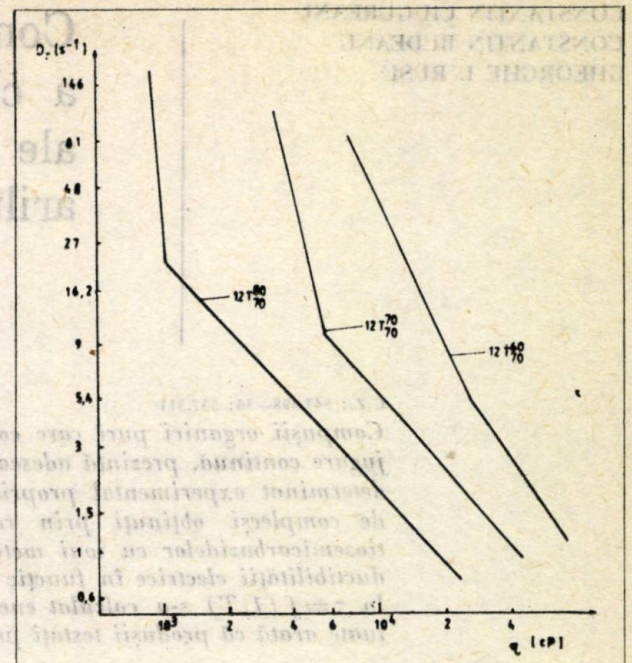


Fig. 10. Variația viscozității, la diferite temperaturi. în funcție de D_r, pentru paste detergente cu 70% s.u, formulare tip cu 12% s.a. condiționată cu tripolifosfat de Na.

Bibliografie

1. POPOVICI, E., CRUCEANU M., VASILE A. și ALEXANDROAEI, M. Bul. Inst. Pol. Iași.
2. POPOVICI, E., CRUCEANU, M., VASILE, A. și ALEXANDROAEI, M. Rev. Roumaine de Chimie (București), sub tipar.
3. * * * European Chemical, News, 25 mai 1977, p. 35
4. SZEKELY, G., SĂCĂRESCU, B. și POPEȚI, P. Rev. Chim. (București) 3, 1980, p. 239
5. MAJMIR, R. C.A. 72, 113 083, 1970
6. MEKERMICH, K., și GOEBLER, H. C.A. 70, 1969, 48892 q.
7. MEKERMICH, K. C.A. 76, 1972, 5161 g.
8. RANNY, M., Tenside 8, nr. 4 1971.
9. RYER, F. V. și ORADELI, N. Y. Brevet S.U.A. 3056652, 1962.
10. * * * Natrium aluminium silicat HAB, A40, Degussa.
11. TUDOSE, R. Z., VOLINTIRU, T., ASANDEI, N., LUNGU, M., MERICĂ, E. și IVAN, G. „Reologia compușilor macromoleculari", Ed. Tehnică, București, 1982.
12. * * * C.I.E. 301-07-76
13. KOCH, O., Fette Öle Tenside Waschmittel, nr. 12, 1980, p. 106.
14. BRECK, D. W., „Zeolite moleculer sieves" John Wiley, New York, 1973
15. FLEMING, H. P., Brevet S.U.A. 4000094, 1976.
16. OHREN, T. H. și KINGRY, G., Brevet S.U.A. 4019999, 1977
17. BUTH, P., JAKOBI, G. SCHMADEL, E. și SCHWUGER, M. S. Angew Chem. 87, 1975, p. 115.

Intrat în redacție: 21. XII. 1984

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA BIOMASEI PROTEICE

Brevet R.S.R. Nr. 80020

Invenția se referă la un procedeu de obținere a biomasei proteice din apele uzate, prin inocularea cu microorganisme.

Prin procedeul conform invenției, apele provenite de la fabricarea azotatului de amoniu, de la fabricarea ureei, a îngrășămintelor NPK și apele de distilare metanolice în raport de 5:3:1:1, se inoculează cu tulpini de drojdii de genurile Sacharomyces, Candida și Torulopsis (1:1:1), în condiții de pH 3—6,5 la temperatura de 20—40°C și oxigen dizolvat 5—7 mg/l și se menține timp de 24 h.

Invenția prezintă avantajul că se realizează o însemnată cantitate de biomasă proteică pe baza valorificării unor deșeuri, industriale, asigurînd totodată, diminuarea efortului stației de epurare biologică (prin reducerea încărcării organice cu 50%), contribuind în acest mod și la protecția mediului înconjurător.

Dosar nr. 102420 Int. Cl³.: A 23 K 1/00
Data înregistrării: 24.10.1980 Titular: Combinatul Chimic,
Data publicării: 30.11.1982 Victoria

CONSTANTIN CIUGUREANU
CONSTANTIN BUDEANU
GHEORGHE I. RUSU

Conductibilitatea electrică a combinaţiilor chelatice ale unor 1-tiocarbanilido-formil-4-ariltiosemicarbazide cu ioni metalici

C.Z.: 547.498—36: 537.311

Compuşii organici puri care conţin în moleculă un sistem de conjugare continuă, prezintă adesea proprietăţi de semiconductori. S-au determinat experimental proprietăţile de semiconductori la o serie de complecşi obţinuţi prin reacţia 1-tiocarbanilido-formil-4-ariltiosemicarbazidelor cu ioni metalici, prin măsurarea variaţiei conductibilităţii electrice în funcţie de temperatură. Din panta curbelor $\ln \tau = f(1/T)$ *s-a calculat energia de activare. Determinările efectuate arată că produşii testaţi prezintă proprietăţi de semiconductori.*

Pure organic compounds of certain 1-thicarbanilido-formyl-4-arly-thiosemicarbazides with metal ions, fonction of temperature, have been determined. Using slopes of the $\ln \tau = f(1/T)$ *curves, the activations energy was calculated. The studied compounds have semiconductive properties.*

Чистые органические соединения, содержащие в молекулу систему непрерывного сопряжения обладают часто полупроводниковыми свойствами. Экспериментально были определены полупроводниковые свойства ряда комплексов, полученных реакцией г-*карбанилидо-формил-3-арил-тиосемикарбазидов с металическими ионами. Для этого измерялась вариация электропроводности в зависимости от температуры. По наклону кривых* $\ln \tau = f(1/T)$ *рассчитывалась энергия активации. Проведенные работы показывают, что проверенные вещества обладают свойствами полупроводников.*

Au fost întreprinse numeroase cercetări teoretice şi experimentale referitoare la proprietăţile electrice semiconductoare ale substanţelor organice. S-a constatat că conducţia electrică a acestor substanţe depinde de modul de preparare [6, 14, 17], de structura lor de corp solid (monocristal, policristal etc.) [7, 11, 13, 17], de faptul dacă eşantioanele respective au fost supuse sau nu unui tratament termic [9, 13, 17], precum şi de alţi factori [1, 8, 9, 13, 17].

Informaţii preţioase despre procesele care stau la baza conducţiei electrice a unei substanţe se obţin din studiul dependenţei de temperatură a conductibilităţii electrice [11, 16]. Astfel de măsurători, efectuate de către diferiţi cercetători asupra unui mare număr de eşantioane, au arătat că pentru substanţele organice pure, dependenţa de temperatură a conductibilităţii electrice — în anumite intervale de temperatură — poate fi descrisă de relaţia [11, 17]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2KT}} \quad (1)$$

unde:

- σ este conductibilitatea electrică la temperatura T;
- σ_0 — mărime care formal caracterizează conductibilitatea electrică la $T = \infty$;
- K — constanta lui Boltzmann;
- ΔE — energia termică de activare.

În această lucrare se studiază dependenţa de temperatură a conductibilităţii electrice a substanţelor organice ale căror formule chimice sînt prezentate în tabelul 1.

Prezenţa în moleculele substanţelor luate în studiu a unui sistem de conjugare continuu între electronii π ai dublelor legături şi cei ai nucleului aromatic şi ai heterociclului asigură acestora proprietăţi de semiconductori.

Compuşii chimici testaţi au fost sintetizaţi prin reacţia mono- şi poli-1-tiocarbanilido-formil-4-ariltiosemicarbazidelor cu diferiţi ioni metalici [2—5].

Partea experimentală

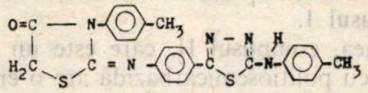
Au fost utilizate eşantioane sub formă de pastile obţinute prin presarea pulberilor substanţelor respective la o presiune de 14 t/cm². Măsurătorile s-au efectuat în aer.

Dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU, dr. chim. CONSTANTIN BUDEANU şi dr. fiz. GHEORGHE I. RUSU, Institutul Politehnic-Iaşi, — Facultatea de Tehnologie Chimică.

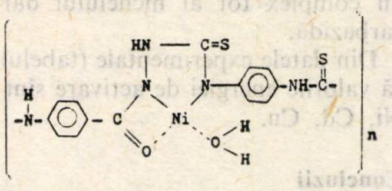
Tabelul 1

FORMULE STRUCTURALE ALE COMPUȘILOR CHIMICI TESTAȚI

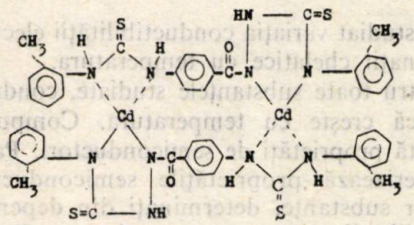
I



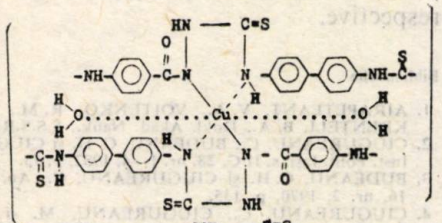
II



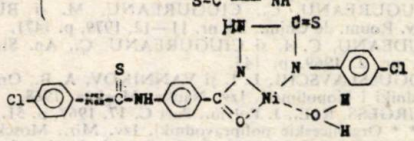
III



IV



V



Contactul cu eșantionul s-a realizat prin intermediul unor electrozi de aluminiu.

Rezistența a fost măsurată cu ajutorul unui megaohmmetru TESLA BM-289. Eșantioanele au fost încălzite cu un dispozitiv special. Temperatura a fost măsurată cu un termocuplu fier-constantan în legătură cu un galvanometru Multiflex MG-2, cu constanta de $4 \cdot 10^{-9}$ A/diviziuni.

În toate cazurile, viteza de variație a temperaturii a fost de 4°C/min.

Dispozitivul experimental și metoda de măsurare a rezistenței electrice sînt descrise amănunțit în [10, 15].

Rezultate și discuții

Pentru a se obține o stabilitate a structurii și o reproductibilitate a proprietăților electrice, eșantioanele cercetate au fost supuse mai întîi unui tratament termic. Acesta constă din cîteva încălziri și răciri succesive în intervale de temperatură cuprinse între temperatura camerei și 420—470 K.

S-a studiat dependența de temperatură a conductibilității electrice σ în timpul acestui tratament.

Pentru substanța V (tabelul 1) rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în figura 1.

După cum se vede din figura 1, la prima încălzire (curba *1*), conductibilitatea electrică σ scade la început pînă la temperatura $T_1 \simeq 380$ K. Această scădere se datorește, probabil, eliminării din eșantion a gazelor absorbite și adsorbite precum și a umidității, care influențează mult conductibilitatea electrică a substanțelor organice [1, 9, 17]. Continuînd încălzirea, se observă o creștere a conductibilității electrice.

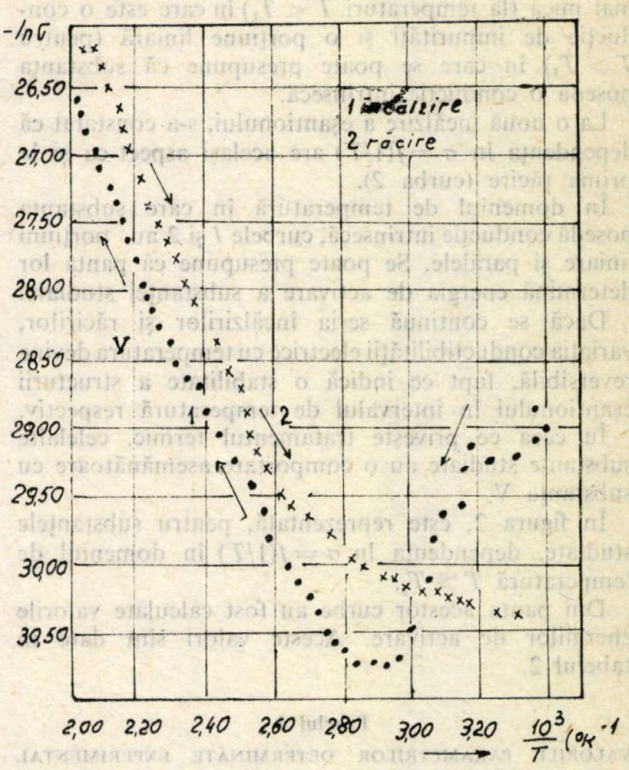


Fig. 1. Dependența conductibilității electrice de temperatură în timpul tratamentului termic.

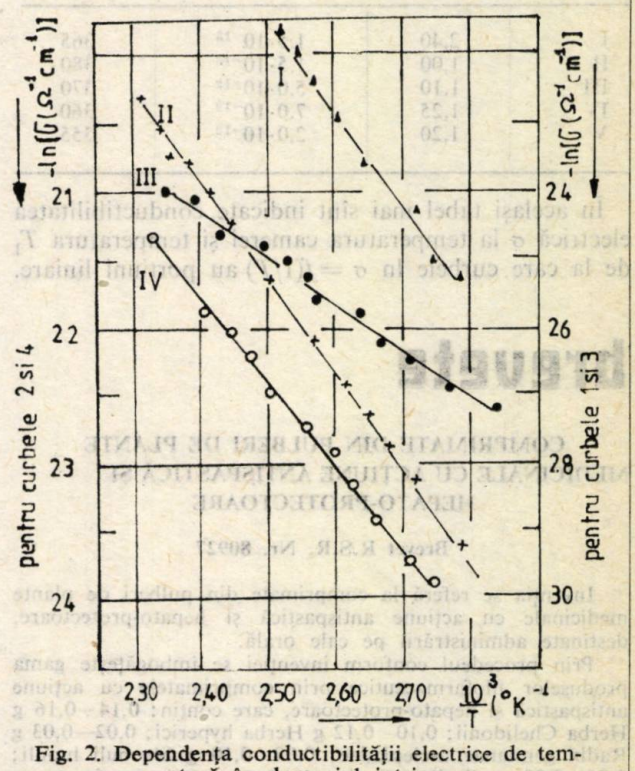


Fig. 2. Dependența conductibilității electrice de temperatură în domeniul intrinsec.

Pentru temperaturi $T > T_1$ variaţia conductibilităţii electrice cu temperatura este descrisă bine de legea exponenţială 1.

La răcire (curba *2*, fig. 1), conductibilitatea electrică scade, dar nu mai revine la valoarea ei iniţială. Curba 2 (fig. 1) este o curbă tipică pentru semiconductori cu impurităţi. Ea prezintă o porţiune cu pantă mai mică (la temperaturi $T < T_1$) în care este o conducţie de impurităţi şi o porţiune liniară (pentru $T > T_1$) în care se poate presupune că substanţa posedă o conducţie intrinsecă.

La o nouă încălzire a eşantionului, s-a constatat că dependenţa $\ln \sigma = f(1/T)$ are acelaşi aspect ca şi la prima răcire (curba *2*).

În domeniul de temperatură în care substanţa posedă conducţie intrinsecă, curbele *1* şi *2* au porţiuni liniare şi paralele. Se poate presupune că panta lor determină energia de activare a substanţei studiate.

Dacă se continuă seria încălzirilor şi răcirilor, variaţia conductibilităţii electrice cu temperatura devine reversibilă, fapt ce indică o stabilitate a structurii eşantionului în intervalul de temperatură respectiv.

În ceea ce priveşte tratamentul termic, celelalte substanţe studiate au o comportare asemănătoare cu substanţa V.

În figura 2, este reprezentată, pentru substanţele studiate, dependenţa $\ln \sigma = f(1/T)$ în domeniul de temperatură $T > T_1$.

Din panta acestor curbe au fost calculate valorile energiilor de activare. Aceste valori sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

VALORILE PARAMETRILOR DETERMINATE EXPERIMENTAL

Substanţa	ΔE, eV	τ, Ω^{-1} cm^{-1} la 300 K	T_1, K
I	2,40	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$	365
II	1,00	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$	380
III	1,10	$5{,}0 \cdot 10^{-12}$	370
IV	1,25	$7{,}0 \cdot 10^{-12}$	360
V	1,20	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$	355

În acelaşi tabel mai sînt indicate conductibilitatea electrică σ la temperatura camerei şi temperatura T_1 de la care curbele $\ln \sigma = f(1/T)$ au porţiuni liniare.

Se observă că substanţele care conţin în moleculă ion de metal au valori mult mai mici pentru energiile de activare — compuşii II—V din tabelul 2 —, în comparaţie cu substanţele care nu conţin ioni metalici, — compusul I.

De asemenea, compusul II, care este un complex al nichelului cu politiosemicarbazidă are o energie de activare puţin mai mare decît compusul V care este un complex tot al nichelului dar cu monotiosemicarbazidă.

Din datele experimentale (tabelul 2), se mai observă că valorile energiei de activare sînt în scădere în seria Ni, Cd, Cu.

Concluzii

S-a studiat variaţia conductibilităţii electrice a unor combinaţii chelatice cu temperatura.

Pentru toate substanţele studiate, conductibilitatea electrică creşte cu temperatura. Compuşii studiaţi prezintă proprietăţi de semiconductori. Parametrii ce caracterizează proprietăţile semiconductoare ale acestor substanţe, determinaţi din dependenţa conductibilităţii cu temperatura, $\ln \sigma = f(1/T)$, depind de structura şi compoziţia chimică a substanţelor respective.

Bibliografie

1. AIRAPETEANŢ, V. A., VOITENKO, R. M., DAVÎDOV, B. E. şi KRENŢELI, B. A., Dokl. Akad. Nauk., S.S.S.R., **148**, 1963, p. 605.
2. CIUGUREANU, C., BUDEANU, C. H. şi CIUGUREANU, M., Bull. Inst. Polit. Iaşi, s. II C, **28**, nr. 1—4, 1982, p. 73.
3. BUDEANU, C. H. şi CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Iaşi, s Ic, **16**, nr. 2, 1970, p. 135.
4. CIUGUREANU, C., CIUGUREANU, M. şi BUDEANU, C. H.; Rev. Roum. de Chim., **24**, nr. 11—12, 1979, p. 1471.
5. BUDEANU, C. H. şi CIUGUREANU, C., An. St. Univ. Iaşi, s.I.c, **15**, nr. 2, 1969, p. 145.
6. BOGUSSLAVSCHI, L. I. şi VANNIKOV, A. B., Organiceskie poliprawodniki i biopolimeri, Izv. Nauka, Moskva, 1968.
7. BURGESS, R. E., J. Polym., Part C, **17**, 1967, p. 51.
8. * * * Organiceskie polipravodniki, Izv. Mir., Moscova, 1965.
9. GUTMAN, F şi LYONS, R. E., Organic Semiconductors, John-Willey, New-York, 1967.
10. GOLOVCENKO, I., RUSU, I. G., RUSU, M. şi ŞTEFAN V., An. St. Univ. Iaşi, s.I.b, **13**, 1967, p. 13.
11. INOKUTI, H. şi AKAMATU, H., Electropravodnosti Organiceskih polipravodnikov, Izv. Mir., Moscva, 1963.
12. LITTLE, W. A., J. Polymer Sci. Part. C, **17**, 1967, p. 3.
13. OKAMATO, Y. şi BRENNER, W., Organic Semiconductors, Reinhold Publishing Corp,. New-York, 1964.
14. POHL, H. A., J. Polim. Sci. Part. C, **17**, 1967, p. 13.
15. RUSU, G. I., Teză de doctorat,, Leningrad, 1968.
16. LMUT, P., Polipravodniki, Izv. Mir., Moscova, 1962.
17. * * * Organiceskie polipravodniki, Akad. Nauk. S.S.S.R. ,Moscova, 1968.

Intrat în redacţie: 6.IX.1983

brevete

COMPRIMATE DIN PULBERI DE PLANTE MEDICINALE CU ACŢIUNE ANTISPASTICĂ ŞI HEPATO-PROTECTOARE

Brevet R.S.R. Nr. 80927

Invenţia se referă la comprimate din pulberi de plante medicinale cu acţiune antispastică şi hepato-protectoare, destinate administrării pe cale orală.

Prin procedeul conform invenţiei se îmbogăţeşte gama produselor filofarmaceutice prin comprimatele cu acţiune antispastică şi hepato-protectoare, care conţin: 0,14—0,16 g Herba Chelidonii; 0,10—0,12 g Herba hyperici; 0,02—0,03 g Radix gentianae asclepiadae; 0,08—0,10 g Strobuli lupuli; 0,06—0,08 g Radix valerianae pentru un comprimat, cu adaos de excipiente în sine cunoscute.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se asigură o dozare precisă a componentelor şi un amestec omogen;
— se asigură o absorbţie rapidă în organism;
— formă comodă de administrare pentru bolnavi;
— se asigură administrarea principiilor active din plante;
— se conservă în timp principiile active din plante;
— se realizează economii de solvenţi, energie, operaţii tehnice şi aparatură prin utilizarea pulberilor din plante;
— se folosesc resurse naturale accesibile, valorificîndu-se flora medicinală spontană sau plantele de cultură.

Dosar nr. 102678 Int. Cl³.: A 61 K 35 78// A 61 K 9/20

Data înregistrării: 25.11.1980 Titular: Întreprinderea de

Data publicării: 30.01.1983 Medicamente „Biofarm", Bucureşti

GEORGETA M. GHERASIM
ELENA COSTEA
GHEORGHE MANDRIC
GHEORGHE PETRACHE

Studiul optimizării sintezei N,N'-(metilen-di-*p*-fenilen)-bismaleinimidei

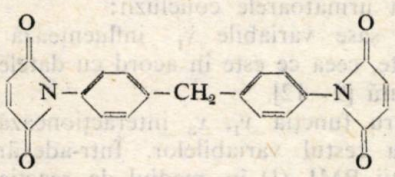
C.Z.: 547.462.3 : 681.142—52

S-a elaborat un program matematic pentru sinteza N,N'-(metilen-di-p-fenilen)bismaleinimidei. S-au găsit două expresii ale funcţiilor principale (randamentul şi punctul de topire), stabilindu-se un domeniu optim în care s-a obţinut o corelaţie bună între parametrii procesului şi condiţiile de reacţie experimentale. Acest program permite să se desprindă concluzii asupra posibilităţii de selectare a celor mai bune condiţii de reacţie.

A mathematical program for the synthesis of N,N'-(methylen-di-p-phenylen) bismaleimide was elaborated on the basis of the experimental data. Two expressions of the main functions (yield and melting point) were found, establishing an optimum field in which a good correlation between the parameters of the process and the experimental reaction conditions was obtained. This program permits to conclude on the possibilities of the best reaction condition selection.

Разработана математическая программа для синтеза N,N'-(метиленди-п-фенилен) бисмалеиннимида. Были найдены две основные функции (выхода и точки плавления) и определялась оптимальная область в которой получается хорошая корреляция между параметрами процесса и экспериментальными условиями реакции. Эта программа дает возможность выбирать наилучшие условия реакции.

În ultimii 30 de ani, studiul imidelor ciclice ale acizilor α, β-nesaturaţi [1] s-a extins foarte mult, datorită descoperirii aplicaţiilor lor industriale şi farmacologice. Unul dintre compuşii cei mai importanţi din această clasă îl reprezintă N,N'-(metilen-di-*p*-fenilen)bismaleinimida (I) (BMI), a cărei sinteză a fost efectuată de numeroşi cercetători [2—5]:



(I)

Chimia BMI (I) se remarcă prin nenumărate utilizări practice: laminate, mase de turnare, placate, stratificate, presate [6], produsele finale fiind caracterizate prin proprietăţi termice, electrice şi mecanice bune. Dat fiind importanţa compusului imidic (I), autorii au efectuat un studiu al optimizării condiţiilor de reacţie din procesul de sinteză a BMI şi o aproximare a randamentului şi punctului de topire în funcţie de mărimile care influenţează procesul, pe baza metodei experimentului factorial compozitiv rotabil [7].

Chim. GEORGETA M. GHERASIM, chim. ELENA COSTEA, chim. GHEORGHE MANDRIC şi chim. GHEORGHE PETRACHE, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"—Iaşi.

Partea experimentală

Sinteza BMI (I) s-a efectuat în două trepte: acidul amic intermediar (II) s-a preparat conform metodei lui Balme şi Gruffax [8], iar studiul parametrilor procesului de ciclodeshidratare a urmat metoda lui Bargain [3]. Anhidrida maleică (p.t. = 56—58°C), 4,4'-diaminodifenilmetanul (p.t. = 87—89°C) şi acetona au fost utilizate în stare tehnică. Anhidrida acetică şi trietilamina au fost purificate prin distilare. Acetatul de nichel s-a uscat la 90°C, timp de 48 h.

Punctele de topire s-au luat în capilare deschise, utilizînd un aparat tip Gallen Kamp. Randamentele au fost calculate după uscarea produsului (I) la 80°C, timp de 24 h.

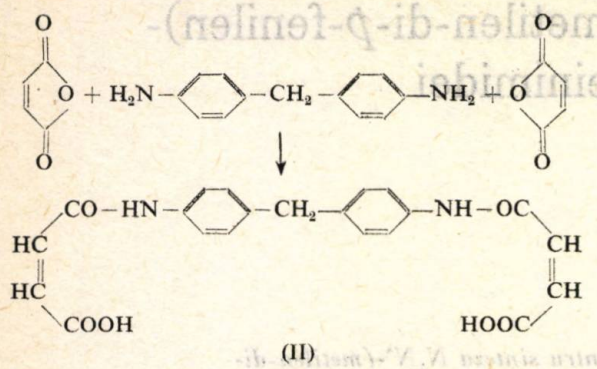
Metoda experimentului factorial compozitiv rotabil [7] a fost aplicată pe un calculator electronic tip Felix C-32.

Rezultate şi discuţii

1. *Studii asupra mecanismului de reacţie*

Sinteza BMI (I) se realizează în două trepte. În prima fază, anhidrida maleică reacţionează cu 4,4'-diaminodifenilmetanul, conducînd la acidul N,N'-(metilen-di-*p*-fenilen)bismaleamic (II) [8] (schema 1). Studiile calorimetrice efectuate asupra acestei reacţii-

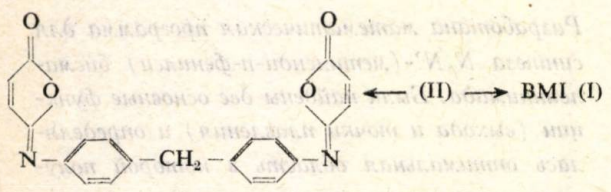
în acetonă, au arătat că procesul este puternic exoterm, producîndu-se în două faze:



(II)

Schema 1.

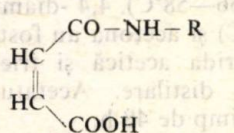
Reacţia de închidere a ciclurilor la BMI (I) se poate realiza fie in situ, prin introducerea agenţilor de ciclodeshidratare în amestecul de anhidridă maleică, diamină şi acetonă [2, 4, 5], fie prin izolarea compusului intermediar (II) şi reintroducerea lui în cea de-a doua fază a reacţiei [3] (schema 2):



(III)

Schema 2.

Studiile efectuate asupra mecanismului reacţiei de ciclodeshidratare a acizilor N-aril — sau N-alchilmaleamici (IV) [9—12] au evidenţiat faptul că procesul este influenţat de următorii factori: a) structura restului aminic din acizii maleamici (IV); b) natura şi concentraţia agentului ciclodeshidratant; c) natura şi concentraţia catalizatorului; d) temperatura de reacţie; e) natura şi concentraţia bazei utilizate; f) timpul de reacţie. În cadrul acestui studiu, au fost utilizaţi următorii agenţi: anhidrida acetică, trietilamina şi acetatul de nichel.



R = Ar, Alk

(IV)

Agenţii ciclodeshidratanţi energici, mediile de reacţie cu bazicitate înaltă şi temperaturile ridicate favorizează formarea BMI (I); condiţiile de reacţie mai blînde conduc la N,N'-(metilendi-*p*-fenilen)izobismaleinimida (III).

Din datele experimentale s-a constatat că atît randamentul (y_1), cît şi punctul de topire (y_2) ale BMI (I) sînt influenţate de 6 variabile x_i ($i = 1, 2, . .,6$) (tabelul 1). Aceste variabile dau valori convenabile pentru funcţiile y_1 şi y_2, în domeniul normat (—1, +1).

2. *Aproximarea procesului*

Autorii şi-au propus să obţină o aproximare a procesului studiat cu ajutorul unui polinom de gradul doi, în cele şase variabile, utilizînd metoda experimentului factorial compozitiv rotabil [7]. Pentru facilitarea prelucrării datelor, s-a lucrat cu variabile centrate şi normate conform tabelului 1.

Tabelul 1

VALORILE DE BAZĂ ŞI INTERVALUL DE VARIAŢIE PENTRU VARIABILELE x_i^a

Natura variabilelor	x_i	—1	0	+1
Temperatura, °C	x_1	55	60	65
Timpul, min	x_2	45	60	75
Concentraţia în acid (II), moli	x_3	1,4	1,5	1,6
Anhidridă acetică, moli	x_4	2,0	2,4	2,8
Acetat de nichel, mmoli	x_5	5	6	7
Trietilamină, moli	x_6	0,4	0,6	0,8

[a] Valorile au fost calculate pentru reacţia condusă la raportul de 2 moli anhidridă maleică şi 1 mol diamină [3, 8].

Experimentele au fost efectuate după o matrice de programare repicată pentru şase variabile. Aplicînd criteriul Student [7, 13] pentru eliminarea coeficienţilor nesemnificativi, s-au obţinut următoarele două expresii matematice:

— pentru randament:

$$y_1 = F_1 = 82{,}56 + 0{,}81\ x_1 + 1{,}42\ x_2 - 0{,}25\ x_3 + 2{,}46\ x_4 + 0{,}92\ x_5 + 0{,}82\ x_6 - 0{,}11\ x_1x_3 - 0{,}16\ x_2x_3 + 0{,}08\ x_2x_4 + 0{,}15\ x_2x_6 + 0{,}23\ x_3x_4 + 0{,}14\ x_3x_5 + 0{,}24\ x_3x_6 - 0{,}26\ x_4x_5 - 0{,}23\ x_4x_6 - 0{,}07\ x_5x_6 - 1{,}5\ x_1^2 - 2{,}17\ x_2^2 - 0{,}33\ x_3^2 - 1{,}55\ x_4^2 - 0{,}28\ x_5^2 - 1{,}55\ x_6^2$$

— pentru punctul de topire:

$$y_2 = F_2 = 147{,}7 + 1{,}3\ x_1 + 0{,}72\ x_2 + 0{,}46\ x_3 + 2{,}47\ x_4 + 0{,}28\ x_5 - 0{,}38\ x_6 + 0{,}18\ x_1x_2 - 0{,}18\ x_1x_3 + 0{,}32\ x_1x_4 + 0{,}28\ x_1x_5 + 0{,}33\ x_1x_6 - 0{,}37\ x_2x_3 + 0{,}19\ x_2x_4 + 0{,}19\ x_2x_5 + 0{,}33\ x_2x_6 + 0{,}18\ x_3x_4 - 0{,}23\ x_3x_5 + 0{,}22\ x_3x_6 - 0{,}32\ x_4x_5 + 0{,}13\ x_4x_6 - 0{,}15\ x_5x_6 - 1{,}14\ x_1^2 - 0{,}91\ x_2^2 - 0{,}71\ x_3^2 - 0{,}57\ x_4^2 - 0{,}28\ x_5^2 - 0{,}96\ x_6^2$$

Studiile efectuate asupra funcţiilor y_1 şi y_2 au condus la următoarele concluzii:

1. Cele şase variabile x_1 influenţează mărimile considerate, ceea ce este în acord cu datele existente în literatură [9—12].

2. Pentru funcţia y_1, x_3 interacţionează preponderent cu restul variabilelor. Într-adevăr, datorită solubilităţii BMI (I) în mediul de reacţie, mărirea cantităţii de acetonă determină o scădere a randamentului (y_1), explicat şi de faptul că, în soluţii diluate, ciocnirile bimoleculare eficace sînt minime. Creşterea variabilei x_3 peste valoarea optimă conduce la supraîncălziri locale, producînd dificultăţi în sistemul de agitare a amestecului de reacţie. În aceste condiţii, procesul de polimerizare devine preponderent, funcţia y_1 scăzînd.

3. În cazul funcţiei y_2, toate interacţiunile $x_1 - x_6$ se păstrează. Explicaţia acestei comportări se găseşte în faptul că puritatea produsului final BMI (I), exprimată prin funcţia y_2 (punct de topire), este influenţată de toate cele şase variabile, în acord cu datele din literatura de specialitate [9—12]. Creşterea valorilor $x_1 - x_6$ determină o sporire a cantităţii de

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE ALE VERIFICĂRII DOMENIULUI OPTIM

Nr.	x_1, °C	x_2, min	x_3, moli	x_4, moli	x_5, mmoli	x_6, moli	y_1, %	y_2, °C
1							79,75	151–156
2	63–64	58,5	1,49	2,28	3,9	0,58	80,30	152–155
3							78,67	151–155

răşină bismaleinimidică, ceea ce produce o scădere accentuată a purităţii produsului (I). În condiţii extreme, precipitarea BMI (I) nu se poate efectua. Dacă valoarea acestor variabile scade, reacţia chimică de ciclodeshidratare devine incompletă, produsul final preponderent fiind izobismaleinimida (III).

3. *Cercetarea domeniului optim*

O problemă importantă ce se ridică este determinarea unui domeniu cît mai restrîns, în care randamentul (y_1) şi punctul de topire (y_2) să fie maxime (domeniu optim).

În acest scop, s-au trasat curbele de nivel care caracterizează influenţa variabilelor x_i asupra celor două funcţii. Deşi s-a utilizat pasul 1.5, datorită numărului de variabile (şase), s-a obţinut un număr mare de curbe de nivel, ceea ce a dus la o interpretare dificilă a rezultatelor. Totuşi, s-a constatat că valori maxime ale primei funcţii se obţin, de exemplu, pentru combinaţiile:

$$x_1 = 0{,}7;\quad x_2 = 0;\quad x_3 = 0;\quad x_4 = 1{,}5;\quad x_5 = 1{,}5;\quad x_6 = -1{,}5$$

şi:

$$x_1 = 0{,}7;\ x_2 = 0;\ x_3 = 0;\ x_4 = 0;\ x_5 = -1{,}5;\ x_6 = 0$$

Datorită acestor dificultăţi, s-a considerat optimul matematic.

Pentru determinarea optimului unei funcţii, au fost descrise numeroase procedee. Autorii s-au oprit la metoda pasului descendent (method of steepest descent) [14], obţinîndu-se pentru fiecare funcţie cîte un punct optim:

X_1 (0,9; 0,3; —0,2; 0,9; 0,7; —0,2) pentru y_1

X_2 (—0,2; —0,7; —0,6; —2,8; 0,8; —0,4) pentru y_2

Se observă că aceste două puncte de maxim sînt distincte.

În scopul găsirii unui punct în care valorile funcţiilor să fie convenabile din punctul de vedere al procesului studiat, s-a considerat optimul funcţiei [15]:

$$y = \alpha y_1 + \beta y_2$$

unde α şi β sînt numere pozitive, reprezentînd ponderea funcţiilor y_1 şi, respectiv y_2.

Se consideră:

$$\alpha + \beta = 1$$

Ca urmare, pentru: $\alpha = 0{,}8$

$\beta = 0{,}2$

s-a obţinut: X (0,5; —0,1; —0,1; —0,3; —2,1; —0,1) ca optim al funcţiilor y_1 şi y_2. Selectarea ponderii $\alpha = 0{,}8$ pentru funcţia y_1 a fost impusă de considerente economice, randamentul unui proces chimic avînd o importanţă mare la scară industrială.

4. *Verificarea domeniului optim găsit*

În scopul verificării metodelor matematice aplicate de autori, a fost efectuat un număr de trei experienţe, în condiţiile de reacţie corespunzătoare domeniului optim (tabelul 2).

Corelînd studiile efectuate asupra vectorului X cu datele experimentale, se constată că există o concordanţă bună între valorile variabilelor x_i şi funcţiile y_1 şi y_2 în domeniul optim.

Acest program permite stabilirea unui domeniu optim pentru parametrii sintezei BMI (I), ceea ce micşorează numărul de experienţe necesare, determinînd o creştere a economicităţii procesului prin reducerea consumului de materii prime, materiale şi energie.

Concluzii

Pe baza unui program de calcul aplicat asupra datelor experimentale în cazul sintezei N,N′-(metilen-di-*p*-fenilen)bismaleinimidei din anhidridă maleică şi 4,4′-diaminodifenilmetan, s-a efectuat un studiu al influenţei celor şase variabile asupra randamentului (y_1) şi asupra punctului de topire (y_2).

Deşi interpretarea rezultatelor a fost dificilă, datorită numărului mare de variabile, s-a reuşit caracterizarea celor două funcţii, obţinîndu-se, în final, un domeniu optim.

Aceste rezultate permit să se desprindă o serie de concluzii asupra posibilităţii de selectare a condiţiilor de reacţie şi de obţinere a produsului cu economicitate crescută.

Bibliografie

1. HARGREAVES, M. K., PRITCHARD, J. G. şi DAVE, H. R., Chem. Revs., 70, 1970, p. 439
2. SAUERS, C. K. şi COTTER, R. J., Brevet S.U.A. nr. 2980694, 1961 (C.A., 55, 1961 p. 19868).
3. BARGAIN, M., Brevet R.F.G. nr. 2040094, 1971.
4. BALME, M., Brevet R.F.G. nr. 2349256, 1974.
5. BALASFALVY, F., Brevet R.F.G. nr. 2454856, 1975.
6. RUSSO, M., Mater, Plast. ed Elast., 36, 1970, p. 1144; STENZENBERGER, H. D., Appl. Polymer Symp., 31, 1977, p. 91; POUZOLE, G., Rev. Gen. Caoutch. et Plast., 591, 1979, p. 53.
7. PENESCU, C., IONESCU, G., TERTIŞCO, M. şi CEANGĂ, E., „Identificarea experimentală a proceselor automatizate", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1971, p. 229.
8. BALME, M. şi GRUFFAZ, M., Brevet R.F.G. nr. 2350164, 1974.
9. RODERICK, W. R. şi BHATIA, P. L., J. Org. Chem., 28, 1963, p. 2018
10. PAUL, R. şi KENDE, A. S., J. Amer. Chem. Soc., 86, 1964. p. 4162.
11. SAUERS, C. K., J. Org. Chem., 36, 1969, p. 2275.
12. PYRIADI, T. M. şi HARWOOD, H J., ibid., 38, 1971, p. 821.
13. TIRON, M., „Teoria erorilor de măsurare şi metoda celor mai mici pătrate", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972, p. 68.
14. ROBINSON, E. R., „Time Dependent Chemical Processes", Appl. Sci. Publ. Ltd., London, 1975, p. 239.
15. BOLTINSKI, V., „Commande Optimal des Systèmes Discrets", Mir, Moscova, 1976 p. 33

Intrat în redacţie: 4.III.1981

VASILE COCHECI
CORNELIU CRAIU
MIRCEA BOTEA

Modelarea matematică a proceselor de fermentare anaerobă cu producţie de biometan

C.Z.: 577.15.001.57: 547.211

În literatura de specialitate s-a studiat modelarea curbelor de creştere şi a culturilor continue cu ajutorul unor modele simple de tipul Herbert şi Monod luînd în considerare toxicitatea acizilor volatili nedisociaţi asupra biomasei metanogene. Modelul Herbert permite o utilizare mai uşoară a metodei cu nivele specializate care realizează o separare în spaţiu a fazei acidogene de faza metanogenă.

Different authors studied the modelling of growth curves and continuous cultures, by means of simple patterns, Hwerbert and Monod type, that take into consideration the toxicity of non-dissociated volatile acids on methanogeneous biomass. Herbert pattern permits an easier utilization of the method with specialized levels, that achieves a separation in space of the acidifying phase from the methanogeneous phase.

Литературе по специальности изучалось моделирование кривых роста и непрерывных культур с помощью простых моделей типа Герберт и Монод, учитывая токсичность недоссоциированных летучих кислот на метаногенную массу. Модель Герберт позволяет более легкое применение метода специализированными ступенями, которая осуществляет пространственное разделение кислотной фазы от метаногенной фазы.

Modelări ale curbelor de creştere şi ale culturilor continue au fost studiate de diferiţi autori, fie cu ajutorul modelelor simple de tip Herbert şi Monod completate cu ecuaţii care evidenţiază obţinerea unui produs (gaz sau acid organic volatil), fie, mai recent, prin modele de substrat inhibitor, care iau în consideraţie toxicitatea acizilor volatili nedisociaţi asupra biomasei metanogene. Chiar dacă acest al doilea mod de a proceda pare să marcheze un progres oarecare asupra primului, modelul lui Herbert permite utilizarea mai uşoară a procedeului cu etaje specializate, care realizează separarea în spaţiu a fazei acidogene de faza metanogenă.

Utilizarea modelului lui Herbert

Mulţi autori au aplicat modelul Herbert la culturi continue cu recirculare parţială a biomasei, în fermentatoare alimentate cu apă reziduală industrială sau cu nămoluri care trebuie stabilizate.

În măsura în care se poate considera că faza metanogenă, mult mai lentă decît faza acidogenă, controlează cinetic întreg procesul, modelul de creştere trebuie să se aplice fazei metanogenă.

Mersul matematic este, în orice punct, analog celui folosit pentru nămoluri active şi ecuaţiile stabilite pentru acestea sînt uşor de aplicat în acest caz.

Modelul Monod reprezintă faza de creştere exponenţială sau logaritmică în care viteza de creştere este constantă. Creşterea bacteriană poate fi descrisă matematic prin două ecuaţii separate, după cum urmează:

1. Deoarece bacteriile cresc proporţional cu masa lor existentă în mediu, viteza cinetică (de ordinul 1) poate fi descrisă prin:

$$\frac{dX}{dt} = kX \qquad (1)$$

în care: X — reprezintă concentraţia microorganismelor în mediu iar k — constanta vitezei de creştere specifică.

2. Între viteza de creştere specifică şi concentraţia de substrat x, Monod găseşte pentru culturi statice o relaţie simplă în care k este proporţional cu concentraţia substratului cînd aceasta este scăzută, dar atinge o valoare maximă la concentraţii mari de substrat.

Înscriind k în funcţie de concentraţia substratului x, se obţin curbe asemănătoare celor care exprimă ecuaţia Michaelis-Menten, folosită în cinetica enzimatică.

Ecuaţia în acest caz devine:

$$k = k_0 \frac{x}{x + x_s} \qquad (2)$$

în care: k_0 este viteza de creştere specifică maximă la concentraţii nelimitate ale lui x iar x_s este concentraţia de saturaţie egală numeric cu concentraţia substratului pentru care viteza specifică observată este jumătate

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Institutul Politehnic „Traian Vuia"— Timişoara.
Ing. CORNELIU CRAIU şi biol. MIRCEA BOTEA, Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale — Bucureşti.

din valoarea maximă, în timp ce x — reprezintă concentrația substratului.

k_0 și x_s sînt parametri cinetici și se presupune că sînt constanți pentru un anumit sistem.

Combinînd ecuațiile (1) și (2) se obține:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \frac{x}{x + x_s} X \tag{3}$$

În modelul său, Herbert pleacă de la constatarea că microorganismele în cultură, atunci cînd sînt lipsite pentru un timp de substrat, pot consuma propria lor substanță, fapt care conduce la scăderea biomasei. Acest fenomen reprezintă metabolismul endogen.

El a presupus că metabolismul endogen se suprapune permanent fenomenelor de creștere normală care în general îl maschează și că metabolismul endogen se produce cu o rată constantă k_2. Astfel creșterea culturii devine:

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \frac{x}{x + x_s} X \tag{4}$$

Bine înțeles că consumul de substrat nu se produce decît în timpul fenomenelor de creștere și, în consecință, admițînd că există proporționalitate între substratul consumat și biomasa formată, viteza de consum a substratului se scrie:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{a} \frac{x}{x + x_s} X \tag{5}$$

în care a este gradul de conversie a substratului în biomasă.

Dacă se împarte ecuația (4) la X, se obține:

$$(dX/dt)\, X = k_0 \frac{x}{x + x_s} - k_2 \tag{6}$$

$(dX/dt)\, X$ reprezintă viteza de creștere netă a biomasei și este corelată cu vîrsta nămolului τb:

$$\tau b = \frac{1}{(dX/dt)/X} \tag{7}$$

Înlocuind în ecuația (6) pe $(dX/dt)/X$, se obține:

$$\frac{1}{\tau b} = k_0 \frac{x}{x + x_s} - k_2 \tag{8}$$

În special ecuația (8), care dă expresia vîrstei nămolului, arată că o valoare limită pe care o poate avea τb este:

$$\frac{1}{\tau b\ \text{lim.}} = k_0 \frac{x_0}{x_0 + x_s} - k_2 \quad ; \tag{9}$$

unde: x_0 este concentrația inițială de substrat. Pentru vîrste ale nămolului inferioare acestei limite se produce „spălarea" culturii.

Pornind de la calculele din modelul Herbert, se poate trasa evoluția randamentului în depoluare și a îndepărtării substratului în funcție de vîrsta nămolului τb. Cu cunoștințele cinetice utilizate de McCarty s-a obținut curba prezentată în figura 1.

Calculele au fost efectuate luînd în considerație următoarele valori: $x_s = 100$ mg/l; $x_0 = 1$ g/l; $k_0 = 4\ z^{-1}$; $k_2 = 0{,}04\ z^{-1}$; $a = 0{,}05$.

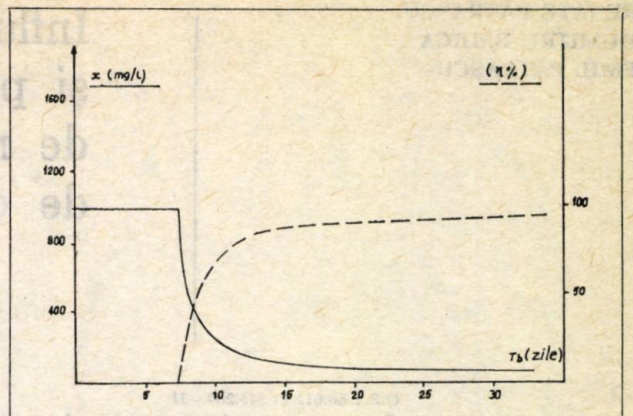


Fig. 1. Evaluarea randamentului de depoluare și a concentrației în substrat neîndepărtat, în funcție de vîrsta nămolului (după McCarty).

Dacă se consideră că în procesul de fermentare anaerobă se produc două dezvoltări bacteriene succesive, caracterizate prima prin constantele de creștere: k_{0A}, x_{sA} și k_{2A} și a doua (metanogeneza) prin k_{0M}, x_{sM} și k_{2M}, se observă că, întrucît $k_{0A} > k_{0M}$, se pot separa în spațiu cele două etaje, deci efectuarea de fermentații specializate, obținînd în primul etaj o vîrstă medie a nămolului τb_1 de: $\tau b_1\ \text{lim} < \tau b_1 < \tau b_2\ \text{lim}$, iar în al doilea $\tau b_2 > \tau b_2\ \text{lim}$.

Acesta reprezintă principiul fermentării anaerobe cu două etaje specializate. Utilizînd acest model, Pohland obține pentru fermentația acidogenă, pornind de la substrat compus din glucoză pură, următoarele valori: $k_{0A} = 1{,}25\ h^{-1}$; $x_{sA} = 22{,}5$ mg/l.

Creșterea pare mult mai lentă în cazurile de substraturi reale. Ghosh a obținut în digestia metanogenă a nămolului activ:

$k_{0A} = 0{,}16\ z^{-1}$; $x_{sA} = 26$ g/l (S.V.); $a = 0{,}40$.

Adrews și Pearson au găsit pentru un substrat sintetic:

— pentru primul etaj: k_{0A} 1,33 z^{-1}; $k_{2A} = 0{,}87\ z^{-1}$; $a = 0{,}54$ g biomasă/g; CCO utilizat;

— pentru al doilea etaj: k_{0M} 1,33 z^{-1}; $k_{2M} = 0{,}02\ z^{-1}$; $a = 0{,}14$ g biomasă/g; CCO utilizat.

Indicii A și M se referă la faza acidogenă, respectiv, la faza metanogenă.

Bibliografie

1. ECHENFELDER, W. W., „Manual of Treatment Processes" Env. Sci. Services Corp. Stanford, 1970.
2. GORSH, G., CONRAD, I. R. și KLAUSS, D. L., J. Water Poll. Control Fed., 1975, p. 47.
3. HERBET, D., „Recent Progress in Microbiology" Ed. Tumewall — Stocholm, 1958.
4. LAWRENCE, A. W. și McCARTY, P. L., J. San Engang. Div. ASCE 1970, SA 3.
5. McCARTY, P. L., „Energetics of Organic Water Degradation in Water, Pollution Microbiology" Ed. Mitchell R. Interscience Wiley, 1972
6. MONOD, J. „Recherches sur la croissance des cultures bactérienne" Hermann-Paris, 1942.
7. MONOD, J., Ann. Inst. Pasteur, 1950, p. 79.
8. PEARSON, E. A., „Advances in Water Quality Improvimert" Water Resources Symposium" no. 1, Texas, Press, Austin, 1968.
9. PHOLAND, F. G. și MASSEY, M. L., Proc. Intern, conf. „Toward a Unified Concept of Biological Waste Water Treatment Design" Atlanta 5—6 oct. 1972.
10. ROQUE, H., „Fondements theorique du traitement biologique des eaux" Techn. et Docum. Paris, 1980.

Intrat în redacție: 4.IX.1984

RENATE PĂTRAȘCU
DUMITRU BĂDICA
EMIL PĂTRAȘCU

Influența simultană a vibrațiilor și pulsațiilor asupra transferului de masă la absorbția bioxidului de carbon în apă

C.Z.: 66.012.2: 546.264—31

Lucrarea prezintă rezultatele experimentale ale absorbției bioxidului de carbon pulsat în filme de apă vibrate. Coeficienții parțiali de transfer de masă cresc în condițiile utilizării oscilațiilor, obținîndu-se valoarea maximă de 457%. În aceste condiții, au loc modificări în hidrodinamica fluidului ce determină intensificarea transferului de masă. La valori mai mari de 35,5 ale criteriului Re, influența oscilațiilor scade, avînd loc trecerea de la regimul laminar de curgere fără valuri, la cel laminar cu valuri.

The paper presents the experimental studies on the absorbtion of pulsed CO_2 in vibrating falling films of water. The mass transfer coeficients increase when the oscillations are used. The maximum value of augmentations is of 457%. In these conditions the changings in the hidrodynamics of films are responsable for augmentations of mass transfer. For Re 35.5 the influence of oscillations decrease because of the transition from laminar flow to wavy laminar flow.

В работе описаны экспериментальные результаты абсорбции углекислоты пульсированной в вибрируемые пленки воды. Парциальные коэффициенты массопередачи возрастают в условиях применения колебаний, доходя до максимальной величины 457%. В этих условиях, в гидродинамике жидкости происходят изменения, вызывающие интенсивфикацию массопередачу. При значении критерия Ре более 35,5 влияние колебаний уменьшается и ламинарное течение без волн превращается в ламинарное течение с волнами.

Oscilațiile — vibrații, pulsații sau ultrasunete — au cunoscut domenii tot mai diversificate de utilizare, datorită rezultatelor încurajatoare obținute prin studierea cu precădere a influenței acestora asupra fenomenelor fundamentale de transfer. Absorbția, operație unitară cu multiple aplicații în tehnologia chimică, este influențată favorabil de către oscilații, în sensul intensificării acesteia prin creșterea coeficienților de transfer de masă, avînd ca efect reducerea dimensiunilor instalațiilor.

În acest sens, în această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute privind influența concomitentă a vibrațiilor și pulsațiilor asupra transferului de masă la absorbția bioxidului de carbon în apă.

Intensificarea absorbției cu ajutorul oscilațiilor

Intensificarea fenomenelor de transfer cu ajutorul oscilațiilor este rezultatul influenței directe a acestora asupra condițiilor fluido-dinamice de desfășurare a operațiilor unitare și a proceselor chimice. Posibilitatea utilizării condițiilor fluido-dinamice pentru intensificarea transferului de moment, căldură sau masă rezultă teoretic, calitativ și cantitativ din analiza ecuațiilor diferențiale, integrale sau criteriale care descriu în mod unitar fenomenele de transfer și este sprijinită de un mare număr de cercetări experimentale [1—5].

În funcție de sistemul căruia i se aplică, oscilațiile se clasifică în:

— vibrații, în cazul solidelor;
— pulsații, în cazul fluidelor.

1. *Influența pulsării fazei gazoase*

Cercetînd influența pulsării fazei gazoase formate din bioxid de carbon sau amoniac la absorbția în filme descendente de apă, B r a t u și T u d o s e au obținut intensificări maxime ale coeficientului de transfer de masă de 210% [5—7]. Maximele intensificării au fost obținute la frecvența de 9,3 Hz și au fost explicate de către autori cu ajutorul fenomenului de rezonanță.

Datorită pulsării fazei gazoase, viteza acesteia, inițial constantă, devine oscilatorie, cu perioade de accelerare și de întîrziere. Această alternanță a curgerilor accelerate sau întîrziate determină schimbări în structura dinamică a straturilor-limită ale interfețelor și în masa fazei pulsate, ceea ce duce la apariția și dezvoltarea unei turbulențe suplimentare, ale cărei caracteristici sînt în funcție de amplitudinea și frecvența pulsațiilor.

Ing. RENATE PĂTRAȘCU, Institutul Politehnic-București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. DUMITRU BĂDICA, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică-București.
Ing. EMIL PĂTRAȘCU, ICECHIM—București.

Gianetto şi Sicardi au acordat o atenţie specială studierii influenţei pulsării fazei gazoase la absorbţia în coloanele cu umplutură [8—11]. În acest caz, pulsarea fazei gazoase influenţează favorabil fluido-dinamica în coloanele cu umplutură, în sensul că semiamplitudinea pulsaţiilor scade cu creşterea frecvenţei, retenţia coloanei creşte, iar gradul de transmitere neatenuată a amplitudinii scade pe înălţimea coloanei [8]. De asemenea, pulsarea fazei gazoase măreşte suprafaţa interfacială de transfer, coeficientul parţial de transfer de masă raportat la faza lichidă şi coeficientul parţial de transfer de masă raportat la faza gazoasă [9, 10]. Intensificările obţinute sînt explicate prin apariţia fenomenului de spumare.

2. *Influenţa pulsării fazei lichide*

Influenţa pulsării fazei lichide asupra absorbţiei a fost dezvoltată de Bretsznajder şi Pasiuk, care au studiat influenţa pulsaţiilor de joasă frecvenţă şi de frecvenţe sonice asupra absorbţiei în coloane cu barbotare de gaz. Rezultatele obţinute au fost exprimate sub forma raportului de intensificare, care variază după curbe cu maxim [12—16]. La absorbţia bioxidului de carbon în apă, s-au obţinut intensificări de 100%, în cazul folosirii pulsaţiilor de joasă frecvenţă, şi de 70%, în cazul utilizării frecvenţelor sonice.

Mireev [17] studiind influenţa pulsării fazei lichide la absorbţia bioxidului de carbon şi a oxizilor de azot în soluţii de hidroxid de potasiu, carbonat de sodiu sau carbonat de potasiu, a obţinut intensificări ale coeficienţilor de transfer de masă de 100%.

3. *Influenţa vibraţiilor*

Într-o altă lucrare este prezentată influenţa vibraţiilor asupra transferului de masă la absorbţia bioxidului de carbon în filme descendente de apă [4]. Principalele rezultate care se desprind sînt următoarele:

a. Coeficienţii parţiali de transfer de masă raportaţi la faza lichidă, determinaţi din măsurători experimentale, variază în funcţie de amplitudine sau frecvenţă după curbe cu maxim, obţinîndu-se intensificări ce ating 380%. Maximele intensificărilor se obţin la amplitudinea de 3 mm, indiferent de valoarea frecvenţei sau criteriului Re. Frecvenţele la care se obţin maxime diferă în funcţie de amplitudine şi criteriul Re.

b. Efectul pozitiv al vibraţiilor scade cu creşterea valorii criteriului Re.

c. Reprezentarea grafică a variaţiei raportului de intensificare în funcţie de gradul de ondulare, Z, pune în evidenţă existenţa de zone distincte: o zonă în care există o curbă unică de variaţie ($Z < 2$) şi o zonă în care există curbe de variaţie cu maxim, diferite pentru fiecare valoare a criteriului Re ($Z > 2$).

Miyanami, Tojo şi Yano au studiat influenţa vibraţiilor asupra amestecării, retenţiei, căderii de presiune şi transferului de masă într-o coloană de absorbţie cu discuri vibrate şi curgere gaz — lichid în echicurent [18]. Caracteristicile amestecării într-o coloană cu discuri vibrate pot fi exprimate printr-un model de curgere inversă. Raportul de curgere inversă în prezenţa vibraţiilor, α_v este slab influenţat de frecvenţă şi poate fi prevăzut cu o ecuaţie adimensională de următoarea formă:

$$\alpha_v (d_i/d_d)^2 = \Psi(2av\varepsilon/w_1)\cdot(d_h/d_i)^2 \quad (1)$$

Retenţia şi căderea de presiune medie într-o coloană cu discuri vibrate, la intensităţi de vibrare, i, mai mari decît o valoare critică, i_c, cresc liniar cu creşterea intensităţii de vibrare [19]. La intensităţi de vibrare mai mici decît valoarea critică, efectul vibraţiilor asupra retenţiei şi căderii de presiune este neglijabil. Valorile retenţiei şi căderii de presiune sînt proporţionale cu diferenţa $(i—i_c)$ pentru $i > i_c$, ceea ce a dus la următoarele propuneri de formule de calcul:

$$\Phi_{g,v} = \Phi_g + c\cdot n_d (i - i_c) \quad (2)$$

$$\Delta p_{t,v} = \Delta p_{t,o} + 0{,}41(d_h e_g/d_i e_g)^{-0{,}99}\cdot(d_d/d_i e_g)^2\cdot(i - i_c) \quad (3)$$

Vibraţiile îmbunătăţesc coeficientul total de transfer de masă la viteze mari ale lichidului şi la viteze scăzute ale gazului pentru $i > i_c$. Raportul de intensificare a transferului de masă, E, se poate calcula în acest caz cu următoarea formulă:

$$E = (k_v/k) = [\Phi_g + 0{,}0034nd\,(d_h e_g/d_i e_g)^{-0{,}56}\cdot(dd/d_i e_g)^2\cdot (i - i_c)]/\Phi_g(dm/d) \quad (4)$$

În cazul curgerilor cu viteze mici ale lichidului şi viteze mari ale gazului, amestecarea axială este importantă şi, din această cauză, folosirea vibraţiilor nu duce la intensificarea transferului de masă, determinînd chiar o diminuare a acestuia [20, 21].

Instalaţia experimentală şi condiţii de lucru

În vederea studierii influenţei simultane a vibraţiilor şi pulsaţiilor asupra transferului de masă, la absorbţia bioxidului de carbon în filme verticale de apă, instalaţia utilizată a fost adaptată în mod corespunzător. Coloana de absorbţie a fost confecţionată din sticlă de Jena cu diametrul interior $d_i = 50$ mm şi o înălţime utilă de $h = 400$ mm. La partea superioară a fost confecţionat, cu ajutorul unui al doilea tub cu diametrul interior de 70 mm, dispozitivul de realizare a filmului de lichid. Acest tub, cu o înălţime de 200 mm, îmbracă în exterior coloana de absorbţie pe o înălţime de 150 mm. În spaţiul inelar format din cele două tuburi a fost depusă umplutură adecvată, care are rolul de a realiza şi a distribui cît mai uniform filmul de apă. Coloana de absorbţie a fost vibrată vertical cu ajutorul unui vibrator electromecanic, prevăzut cu posibilităţi de variere a frecvenţei şi a amplitudinii. Cazul a fost pulsat înainte de introducere în coloană cu ajutorul unei pompe ISMATEC la o singură frecvenţă de 6 Hz. Debitul gazului a fost de 100 l/h. În figura 1 este prezentată schema instalaţiei experimentale utilizate.

Parametrii variabili ai determinărilor experimentale au fost:

— frecvenţa vibraţiilor, cuprinsă între 0 şi 30 Hz;

— amplitudinea vibraţiilor, cuprinsă între 0 şi 5 mm;

— debitul de apă, cuprins între 2 şi 10 l/h.

Mărimile determinate din măsurători directe au fost:

— debitele volumice de bioxid de carbon la intrare, G_i, şi ieşire, G_e, în l/h;

— debitul de apă, G_1, în l/h;

— valorile amplitudinii şi frecvenţei vibraţiilor, precum şi frecvenţa pulsării gazului.

S-au determinat prin calcul următoarele mărimi:

— debitul molar de bioxid de carbon absorbit:

$$N_{CO_2} = (G_{N,i} - G_{N,e})/22{,}4 \cdot 3600; \quad (5)$$

— coeficientul parţial de transfer de masă raportat la faza lichidă:

$$k_1 = N_{CO_2}/S \cdot (\Delta C)_m \quad (6)$$

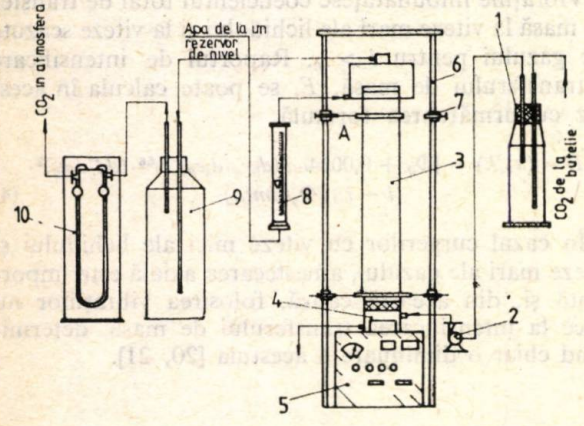


Fig. 1. Schema instalaţiei pentru studiul absorbţia CO_2 pulsat în film de apă vibrat:

1 — manostat; *2*—pompa pulsatorie tip ISMATEC ptr. absorbţia CO_2; *3*— coloana de absorbţia cu pereţi udaţi; *4*— grilaj de distribuţie a gazului; *5*— vibrator cu variator de frecvenţă şi amplitudini adaptat; *6*— bare verticale de ghidare a coloanei; *7* — sistem de ghidare; *8* — rotametru; *9* — manostat; *10* — fluometru.

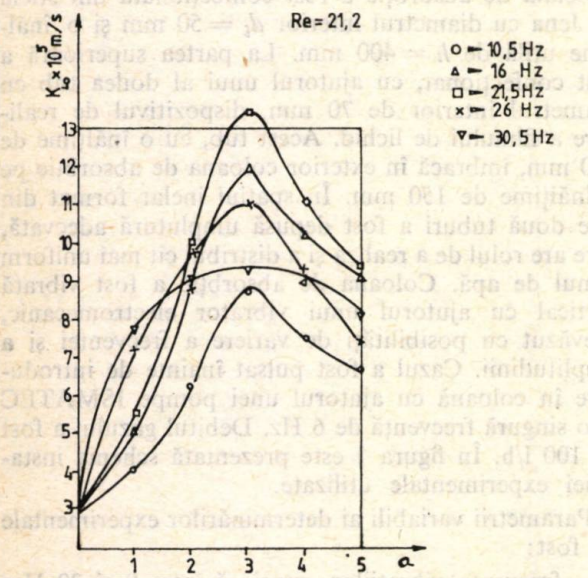


Fig. 2. Variaţia coeficientului parţial de transfer de masa K_L cu amplitudinea vibraţiilor.

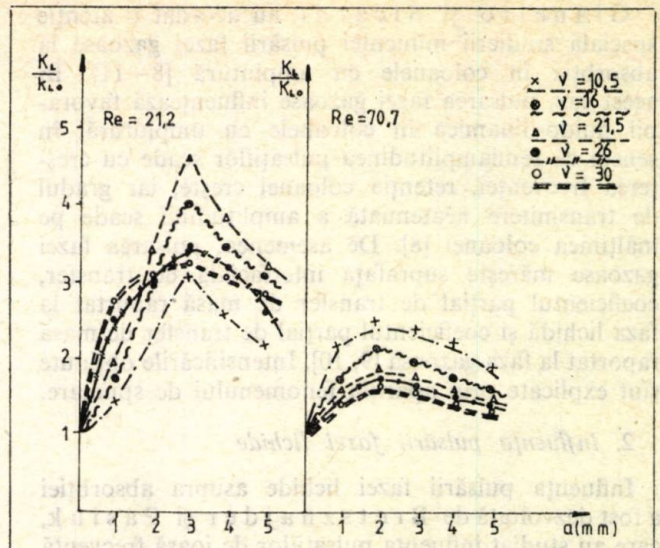


Fig. 3. Variaţia raportului de intensificare a transferului de masa (K_L/K_{L_1}) cu amplitudinea şi frecvenţa pentru criterii Re constante.

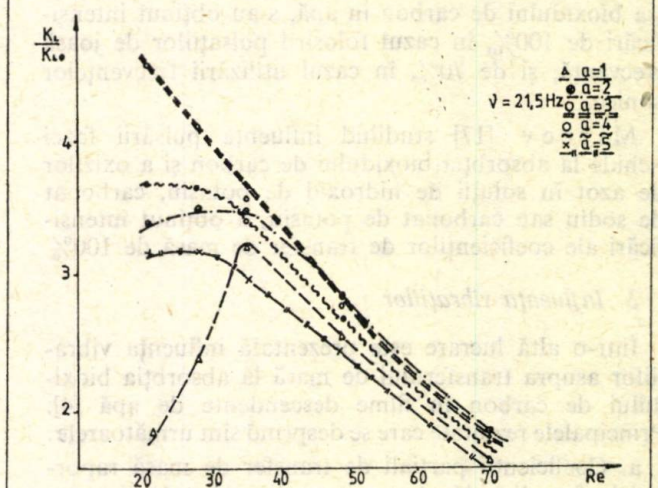


Fig. 4. Variaţia raportului de intensificare a transferului de masă K_L/K_{L_0} cu criteriul Re şi amplitudinea pentru frecvenţa constantă.

— aria suprafeţei de transport de masă interfazic:

$$S = \pi \cdot d_t \cdot h; \quad (7)$$

— forţa motrice a procesului de transport:

$$(\Delta C)_m = (C^* - C_i) - (C^* - C_e)/2{,}3 / \lg [(C^* - C_i)/(C^* - C_e)]; \quad (8)$$

— criteriul adimensional Re al fazei lichide:

$$Re = 4\Gamma/\eta; \quad (9)$$

— intensitatea de vibrare:

$$i = a \cdot \nu. \quad (10)$$

Rezultate şi discuţii

Influenţa parametrilor variabili ai oscilaţiilor asupra transferului de masă a fost determinată prin urmărirea variaţiei coeficientului parţial de transfer de

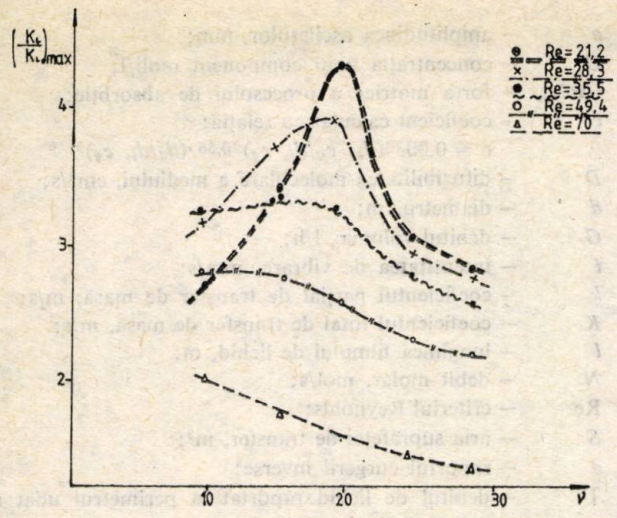


Fig. 5. Variația raportului de intensificare maxim a transferului de masa $(K_L/K_{Lo})_{max}$. cu frecvența pentru diferite valori ale criteriului Re.

masă, k_L, și a raportului de intensificare a transferului de masă $(k_L/k_{L,0})$ cu fiecare dintre aceștia.

În lucrare sînt prezentate datele experimentale obținute, scoțîndu-se în evidență atît valorile coeficienților parțiali de transfer de masă, cît și al rapoartelor de intensificare în funcție de frecvență, amplitudine, intensitatea vibrării și numărul Re la absorbția bioxidului de carbon pulsat în filme descendente de apă vibrate.

1. *Influența parametrilor vibrării*

Variația valorilor coeficienților parțiali de transfer de masă cu amplitudinea, la diferite frecvențe și valori constante ale criteriului Re, are loc după curbe cu maxim (fig. 2). Raportul de intensificare maximă care se obține este de 457%. Această valoare este cu 77% mai mare decît intensificarea maximă obținută numai prin vibrarea filmului de lichid [4], ceea ce scoate în evidență efectul favorabil al pulsării fazei gazoase asupra transferului de masă în condițiile experimentării. Coeficienții parțiali de transfer de masă variază cu frecvența, la diferite amplitudini și valori constante ale criteriului Re, după același tip de curbe cu cele obținute în cazul amplitudinii.

Pentru valori ale amplitudinii cuprinse între 0 și 3 mm, coeficientul parțial de transfer de masă, k_L, crește cu creșterea amplitudinii, atinge un maxim pentru $a = 3$ mm, după care în domeniul a (3—5 mm) curbele indică descreșteri. Valorile absolute ale lui k_L rămîn mai mari decît cele realizate în absența oscilațiilor. Această concluzie este valabilă pentru valori ale criteriului Re sub 40, după care amplitudinea la care s-a obținut maximul este de 2 mm.

Coeficientul parțial de transfer de masă crește cu creșterea frecvenței, atinge o valoare maximă la 21,5 Hz, după care scade, valoarea rămînînd și în acest caz superioară celei realizate în absența oscilațiilor. De remarcat faptul că frecvența de 21,5 Hz este frecvența la care se obțin valorile maxime ale intensificării, indiferent de valoarea amplitudinii și criteriului Re.

Raportul de intensificare a transferului de masă variază în funcție de parametrii variabili ai vibrării (fig. 3) după curbe cu maxim. Valorile la care se obțin maximele acestor curbe sînt în funcție de valorile amplitudinii, frecvenței și criteriului Re.

2. *Influența regimului de curgere*

— Potrivit celor prezentate, valorile raportului de intensificare la diferite amplitudini și frecvențe constante variază în funcție de criteriul Re, după cum urmează:

— scade cu creșterea numărului Re pentru valori ale amplitudinii mai mari decît amplitudinea la care se obține valoarea maximă a lui k_L;

— prezintă curbe cu maxim pentru valori ale amplitudinii mai mici decît valoarea la care s-a obținut maximul intensificării lui k_L. Valoarea criteriului Re la care se obține raportul de intensificare maxim este de 35,5 (fig. 4). Aceste observații indică faptul că au loc schimbări profunde în hidrodinamica filmului. Această concluzie este susținută și de figura 5, unde este prezentată variația raportului de intensi-

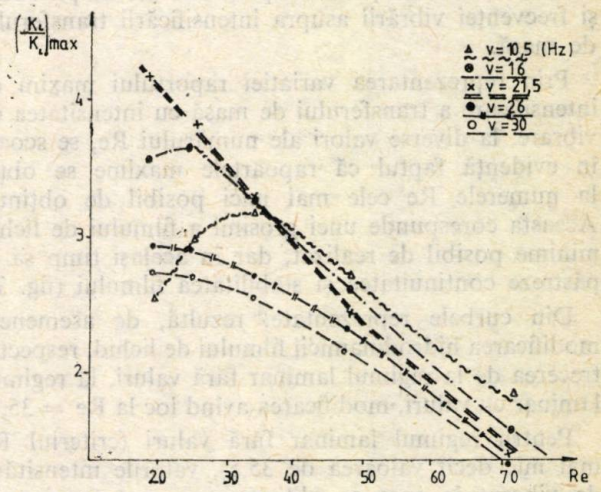


Fig. 6. Variația raportului de intensificare maxim a transferului de masa $(K_L/K_{L_0})_{max}$. cu criteriul Re pentru diferite valori ale frecvenței.

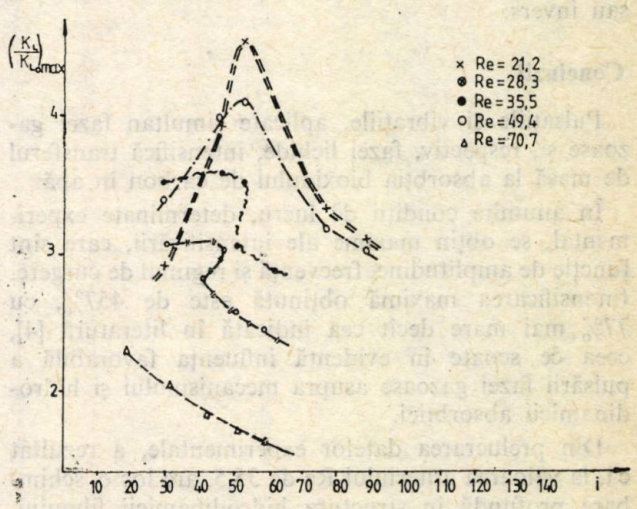


Fig. 7. Variația raportului de intensificare max. a transferului de masă $(K_L/K_{L_0})_{mxa}$. cu intensitatea de vibrare la diverse valori ale numărului Re.

ficare maximă a transferului de masă cu frecvența, la diferite valori ale criteriului Re. Rezultă că pentru valori mai mari de 35,5 ale criteriului Re raportul de intensificare scade cu creșterea frecvenței. Pentru valori mai mici de 35,5 ale criteriului Re se obțin curbe cu maxim. Cele mai mari valori ale raportului de intensificare au fost obținute la Re = 21,2. Este posibil ca la valori Re mai mici decît această valoare să se obțină creșteri și mai mari ale raportului de intensificare. În cazul experimentărilor efectuate, condițiile hidrodinamice de stabilitate a filmului nu au permis obținerea unor astfel de valori, pentru datele corespunzătoare la Re = 17,7.

În figura 6 este reprezentată variația raportului maxim de intensificare a transferului de masă cu valorile criteriului Re, la diferite valori ale frecvenței. Este scos din nou în evidență faptul că există o valoare a criteriului Re la care are loc modificarea hidrodinamicii filmului de lichid (Re = 35,5).

3. *Influența intensității de vibrare*

Intensitatea de vibrare are proprietatea de a cumula efectele simultane și interdependente ale amplitudinii și frecvenței vibrării asupra intensificării transferului de masă.

Prin reprezentarea variației raportului maxim de intensificare a transferului de masă cu intensitatea de vibrare, la diverse valori ale numărului Re, se scoate în evidență faptul că rapoartele maxime se obțin la numerele Re cele mai mici posibil de obținut. Aceasta corespunde unei grosimi a filmului de lichid minime posibil de realizat, dar în același timp să se păstreze continuitatea și stabilitatea filmului (fig. 7).

Din curbele reprezentate, rezultă, de asemenea, modificarea hidrodinamicii filmului de lichid, respectiv trecerea de la regimul laminar fără valuri, la regimul laminar cu valuri, modificarea avînd loc la Re = 35,5.

Pentru regimul laminar fără valuri (criteriul Re mai mic decît valoarea de 35,5), valorile intensității de vibrare la care se obține un raport maxim de intensificare a transferului de masă este de 50—70 mm/s, fără ca aceste valori ale intensității de vibrare să se obțină din amplitudini mici și frecvențe mari, sau invers.

Concluzii

Pulsațiile și vibrațiile, aplicate simultan fazei gazoase și, respectiv, fazei lichide, intensifică transferul de masă la absorbția bioxidului de carbon în apă.

În anumite condiții de lucru, determinate experimental, se obțin maxime ale intensificării, care sînt funcție de amplitudine, frecvență și regimul de curgere. Intensificarea maximă obținută este de 457%, cu 77% mai mare decît cea indicată în literatură [4], ceea ce scoate în evidență influența favorabilă a pulsării fazei gazoase asupra mecanismului și hidrodinamicii absorbției.

Din prelucrarea datelor experimentale, a rezultat că, la valoarea criteriului Re de 35,5, are loc o schimbare profundă în structura hidrodinamicii filmului, concluzie în concordanță cu datele publicate pînă în prezent privitoare la trecerea de la regimul laminar fără valuri la cel laminar cu valuri.

Notații

a — amplitudinea oscilațiilor, mm;
C — concentrația unui component moli/l;
$(\Delta C)_m$ — forța motrice a procesului de absorbție;
c — coeficient calculat cu relația:
$c = 0{,}0034(d_h,\ e_g/d_i,\ e_g)^{-0{,}56}\cdot(d_d/d_i,\ e_g)^2$
D — difuzibilitatea moleculară a mediului, cm²/s;
d — diametru, m;
G — debitul volumic, l/h;
i — intensitatea de vibrare, mm/s;
k — coeficientul parțial de transfer de masă, m/s;
K — coeficientul total de transfer de masă, m/s;
l — lungimea filmului de lichid, m;
N — debit molar, mol/s;
Re — criteriul Reynolds;
S — aria suprafeței de transfer, m²;
α — raportul curgerii inverse;
Γ — debitul de lichid raportat la perimetrul udat al coloanei de absorbție, kg/m·s;
η — viscozitatea fluidului, kg/m·s;
ν — frecvența, Hz;
ψ — funcția care exprimă forma vibrațiilor;
ε — retenția lichidului;
Φ — retenția gazului;
w — viteza, m/s.

Indici

c — critic;
d — discuri;
e_g — echivalent;
g — gaz;
i — interior / intrare;
L — lichid;
max — maxim;
v — vibrat;
p — pulsat.

Bibliografie

1. BRATU, EM. „Operații și utilaje în industria chimică", vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1970.
2. FLOAREA, O. și JINESCU, Gh. „Procedee intensive în operațiile unitare de transfer", Ed. Tehnică, București 1975.
3. KARPACEVA, S. M. și RIABCIKOV, B.E.M. „Pulsaționaia aparatura v himiceskoi tehnologii", Himiia, Moskva, 1983.
4. FLOAREA, O., JINESCU, GH. și BĂDICA, D., Rev. Chim., 24, nr. 10, 1973, p. 804.
5. TUDOSE, R. Z., Intensificarea absorbției cu ajutorul pulsațiilor de joasă frecvență, Teză de doctorat, Institutul Politehnic — București, 1964.
6. BRATU, Em. și TUDOSE, R. Z., Rev. Roumaine Chim., 11, 1966, p. 60
7. TUDOSE, R. Z., Rev. Chim., 13, nr. 7, 1962 p. 425.
8. GIANETTO, A. și SICARDI, S., Quad. Ing. Chim. It. 5, nr. 4, 1969, p. 47
9. GIANETTO, A. și SICARDI, S., Quad. Ing. Chim. It. 8, nr. 6, 1972, p. 173.
10. GIANETTO, A. și SICARDI, S., Quad, Ing. Chim. It. 11, nr. 2, 1975, p. 25
11. GIANETTO, A. și SICARDI, S., Quad. Ing. Chim. It. 11, nr. 2, 1975, p. 31
12. BRETSZNAJDER, S., LEŚNIEWICZ, L., PASIUK, W., Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. Georg. 7, nr. 8, 1959, p. 591
13. BRETSZNAJDER, S. și PASIUK, W., Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. Geogr. 7, nr. 8, 1959, p. 585
14. BRETSZNAJDER, S și PASINK, W., Bull. Acad. Pol. Sci. Chim. Geodr. 10, nr. 3, 1962, p. 153.
15. BRETSZNAJDER, S. și PASIUK, W., J. Appl. Chem. 12, 1962, p. 234.
16. BRETSZNAJDER, S. și PASIUK, W., Inst. Chem. Eng. 3, 1963, p. 436
17. MIREEV, D., Bull. Acad. Bulg. Sci. 14, nr. 3, 1961, p. 151
18. MIYANAMI, K., TOJO, K. și YANO, T., J. Chem. Eng. Japan, 6, nr. 6, 1973, p. 518.
19. TOJO, K., MIYANAMI, K. și YANO, T., J. Chem. Eng. Japan, 7, nr. 2, 1974, p. 123.
20. TOJO, K., MIYANAMI, K. și YANO, T., J. Chem. Eng. Japan, 7, nr. 2, 1974 p. 126.
21. MIYANAMI, K., și TOJO, K., MINAMI, J., YANO, T., Chem. Eng. Sci. 33, nr. 5, 1978, p. 601.

Intrat în redacție: 14.V.1984

SAVA PORNEALĂ

Posibilităţi de preparare a apei calde menajere prin recuperarea căldurii de la instalaţiile frigorifice cu resorbţie

C.Z.: 621.575 : 697.1

Se examinează posibilitatea recuperării căldurii din vaporii calzi şi din soluţia săracă caldă în cazul instalaţiei frigorifice cu resorbţie, urmărindu-se prepararea apei calde menajere la temperatura de 55°C. Sînt examinate în mod comparativ patru tipuri de instalaţii, cu şi fără recuperarea căldurii. Studiul a fost efectuat pentru diferite temperaturi ale agentului termic folosit. Randamentul exergetic are cele mai mari valori în cazul instalaţiei prevăzute cu două recuperatoare de căldură.

The paper examines the possibility of recovering heat from the hot stream and from the hot poor liquor in the case of resorption criogenic plant with a view to prepare 55°C hot water for domestic use. Four types of plants, with and without recovery of heat are comparatively examined. The study was carried out for different temperatures of the thermal agent used. The energy yield has the highest values in the case of the plant provided with two heat recovery devices.

Экзаминируется возможность рекуперирования тепла из теплого пара и теплого раствора в случае холодильной установки с ресорбцией, с целью приготовления теплой бытовой воды с температурой 55°C. Сравниваются четыре вида установок, с и без утилизации тепла. Изучались случаи различных температур термического агента. Эксергетический к.п.д. обладает наибольшим значением в случае установки, снабженной рекуператорами тепла.

În contextul actualei crize energetice, se pune tot mai mult problema utilizării cît mai eficiente a tuturor surselor de energie. Din acest punct de vedere, în domeniul tehnicii frigului, ca de altfel în toate domeniile, se fac eforturi pentru a se găsi cele mai convenabile soluţii, care să conducă la utilizarea cît mai raţională a energiei.

În lucrare se prezintă unele posibilităţi de gospodărire cît mai raţională a energiei în cadrul instalaţiilor frigorifice cu resorbţie. Se urmăreşte folosirea surselor de căldură din cadrul instalaţiei, în scopul preparării apei calde menajere, în condiţiile în care puterea frigorifică nu este afectată. Pe această cale se obţine o mărire a randamentului exergetic global al instalaţiei.

1. Posibilităţi de recuperare a căldurii

Instalaţia cu resorbţie este, de fapt, o instalaţie frigorifică cu absorbţie repetată (fig. 1) şi care se compune din:

— generatorul de vapori (*GV*) şi absorbitorul (*Ab*), ca şi la instalaţia cu absorbţie obişnuită;

— resorbitorul (*Res*) este un absorbitor ce funcţionează la presiune ridicată şi înlocuieşte condensatorul de la instalaţia cu absorbţie;

— degazorul (*Dz*), ce înlocuieşte vaporizatorul de la instalaţia cu absorbţie şi în care se produce un proces de degazare, la temperatură scăzută, variabilă;

— două aparate schimbătoare de căldură *SS*1 şi *SS*2 şi două pompe de soluţie *P*1 şi *P*2.

Dr. ing. SAVA PORNEALĂ, Universitatea din Galaţi.

Calculul termic al acestei instalaţii este mai dificil decît cel pentru instalaţia cu absorbţie, dar a fost pus la punct [8] şi, în plus, a fost studiată influenţa unor parametri asupra performanţelor instalaţiei pentru diferite condiţii exterioare de funcţionare.

Printr-o gospodărire judicioasă a energiei în instalaţie, se poate realiza puterea frigorifică şi, totodată, se poate prepara şi apă caldă menajeră, fără consumuri suplimentare de energie termică din exterior. Această funcţie suplimentară a instalaţiei, şi anume încălzirea utilă a apei, este asigurată de prezenţa generatorului de vapori, aparat încălzit cu ajutorul aburului.

În urma degazării soluţiei bogate introduse, se obţin două fluide calde, şi anume soluţia săracă cu concentraţia ξ_{s1} (starea 6) şi vaporii cu concentraţia ξ'' (starea 2). Funcţionarea continuă a instalaţiei presupune răcirea acestor fluide calde în aparatele *Ab* şi *Res*, ceea ce se face cu consum de apă de răcire şi consum de metal pentru executarea aparatelor respective. Ca urmare, este posibilă şi chiar indicată recuperarea căldurii celor două fluide.

În cele ce urmează vor fi studiate, în mod comparativ, următoarele variante de instalaţii cu resorbţie, cu şi fără recuperarea căldurii, pentru prepararea apei calde menajere:

a. *Varianta 1: instalaţie frigorifică cu resorbţie* (fig. 1)

Această instalaţie asigură numai obţinerea puterii frigorifice Φ_0, deci nu şi prepararea apei calde.

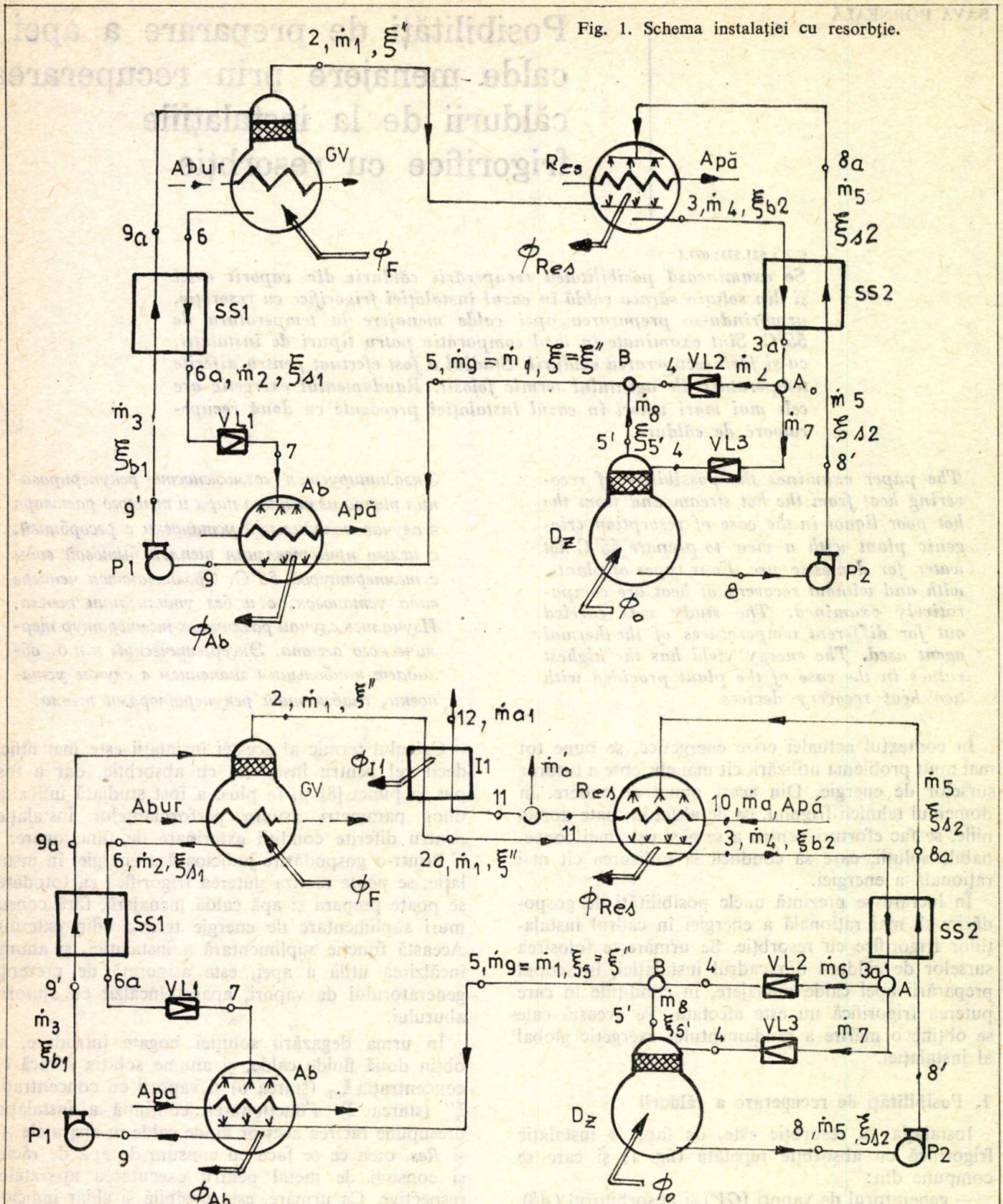


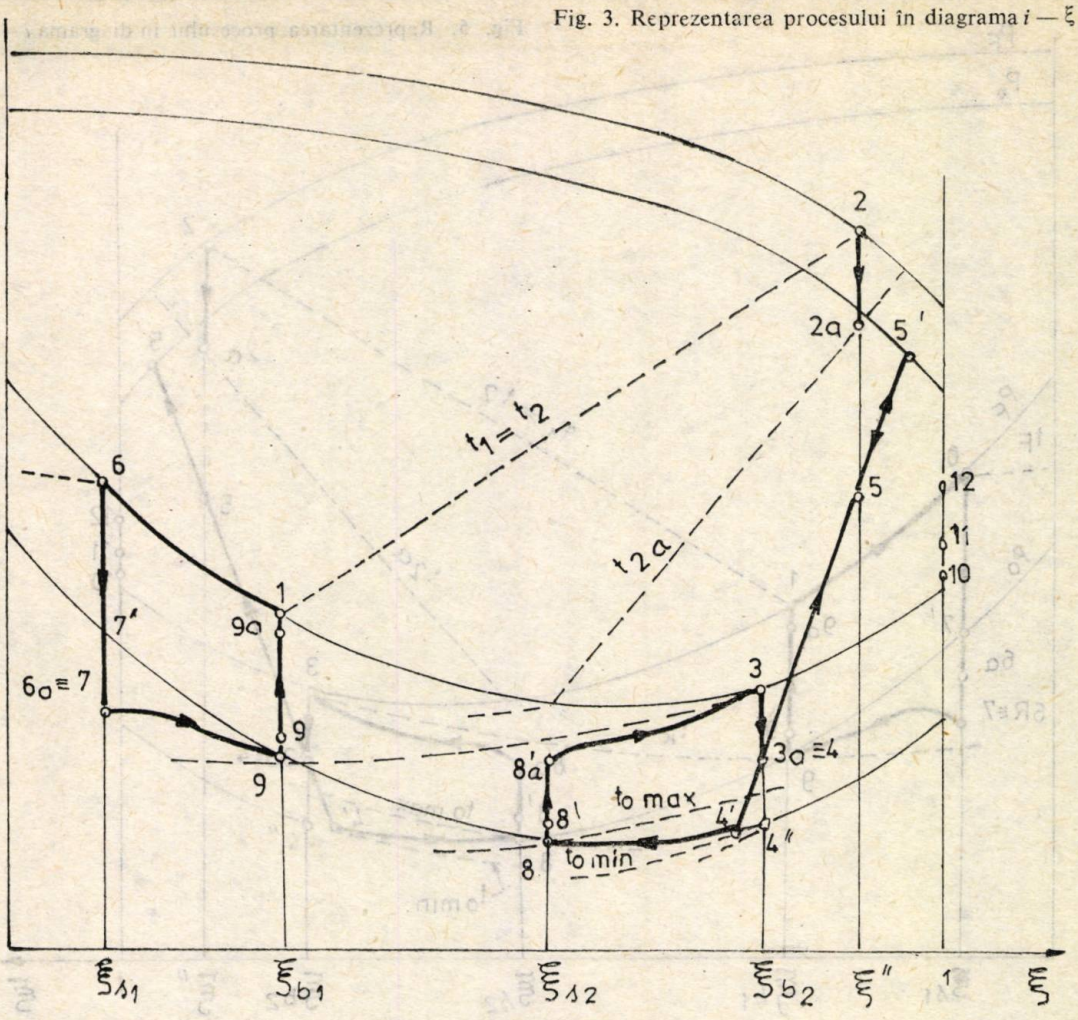
Fig. 1. Schema instalației cu resorbție.

Fig. 2. Instalația cu resorbție cu recuperarea căldurii vaporilor calzi

b. *Varianta 2: instalație frigorifică cu recuperarea căldurii vaporilor calzi* (fig. 2).

Pe circuitul de vapori calzi se introduce un schimbător de căldură în contracurent I^1 care permite prepararea apei calde menajere pe seama căldurii vaporilor calzi. Procesul de lucru din această instalație este prezentat în figura 3, în diagrama $i - \xi$ (entalpie — concentrație). Vaporii calzi, cedînd căldură, se răcesc și parțial se condensează, suferind transformarea la $p = \text{ct.}$ și $\xi = \text{ct.}$ de la 2 la 2a. Se impune diferența de temperatură la capătul rece al schimbătorului de căldură $I1$, $\Delta tr_1 = t_{2a} - t_{11}$. Temperatura apei în starea 11 la ieșirea din resorbitor este cunoscută, și, pentru o valoare Δt_{r1} adoptată, rezultă t_{2a}.

Fig. 3. Reprezentarea procesului în diagrama $i - \xi$



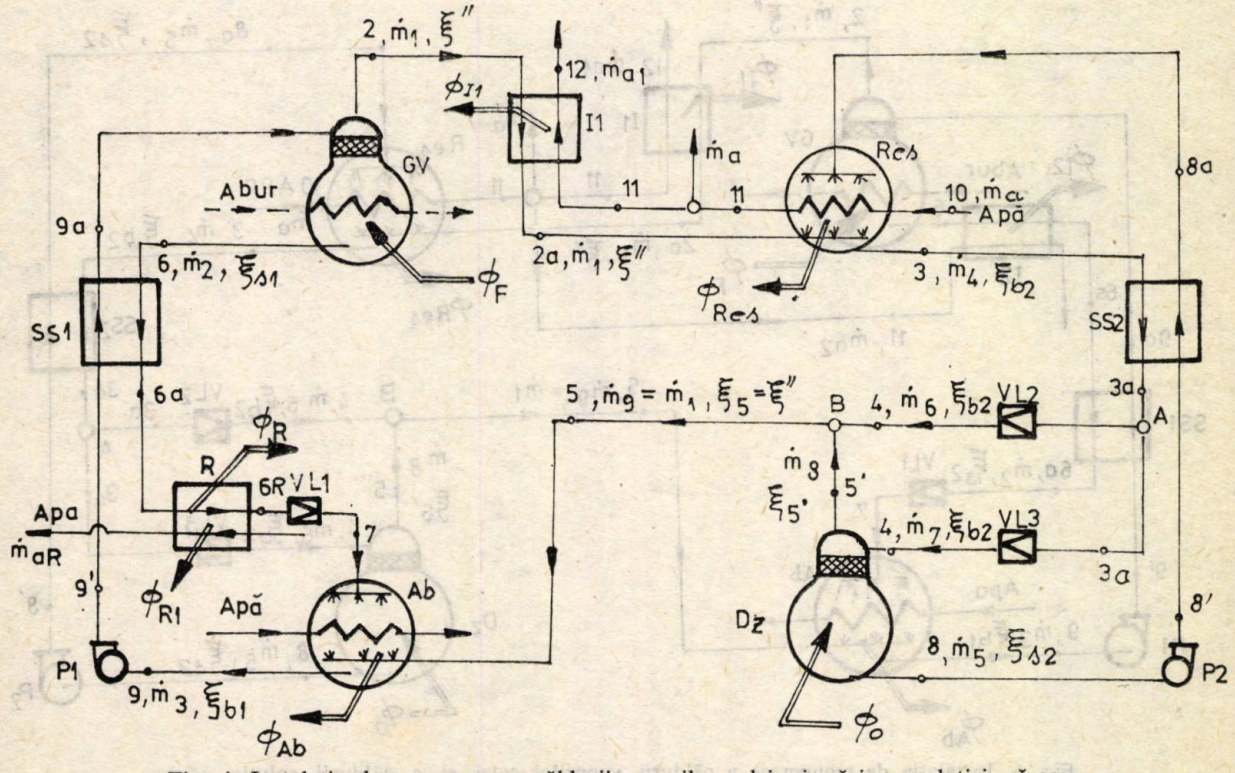
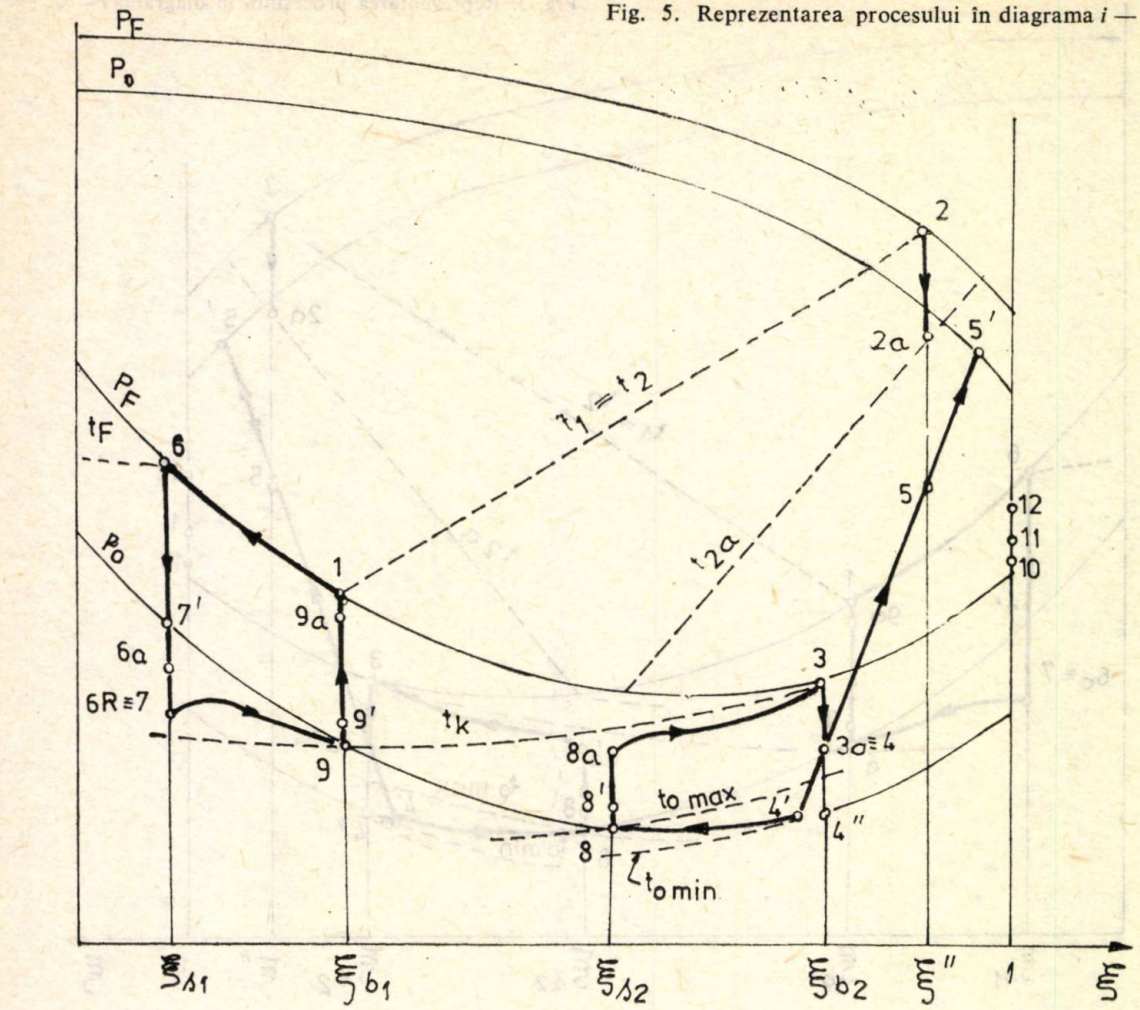


Fig. 4. Instalaţia de recuperare a căldurii vaporilor calzi şi răcirea soluţiei sărace.

Fig. 5. Reprezentarea procesului în diagrama $i - \xi$



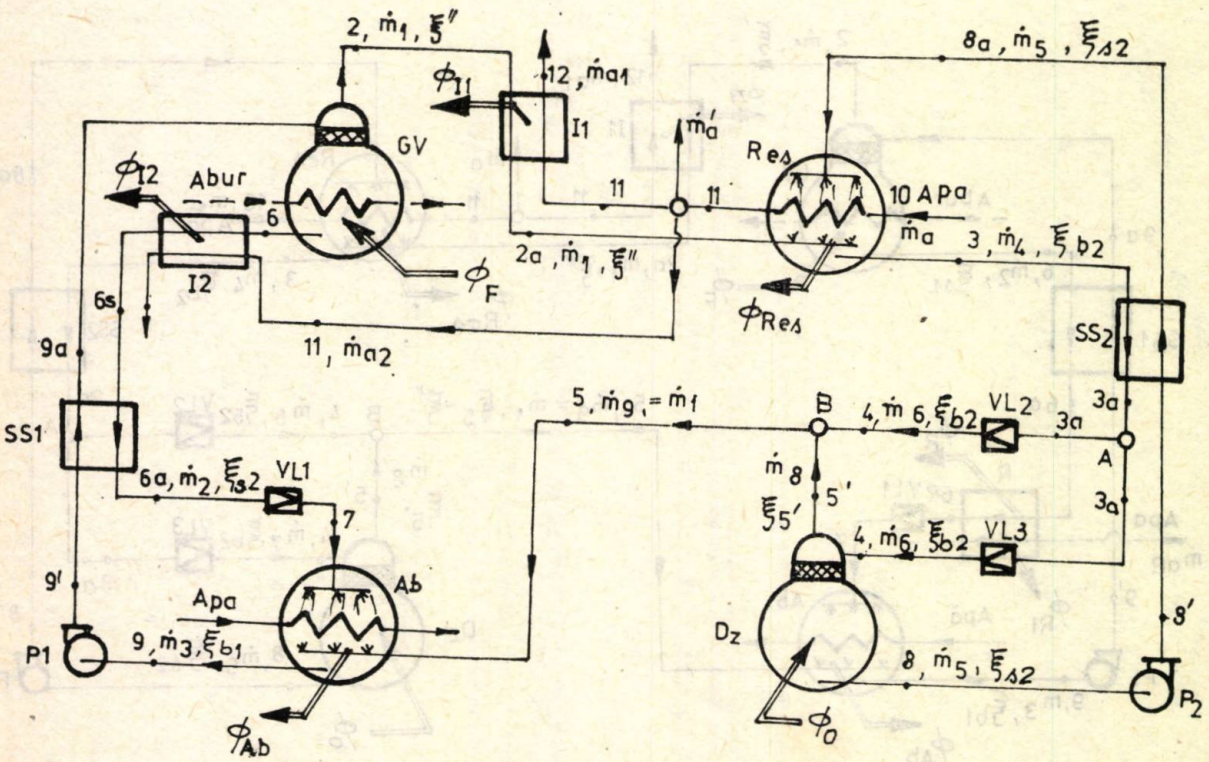


Fig. 6. Instalaţia de recuperare a căldurii vaporilor calzi şi a căldurii soluţiei sărace.

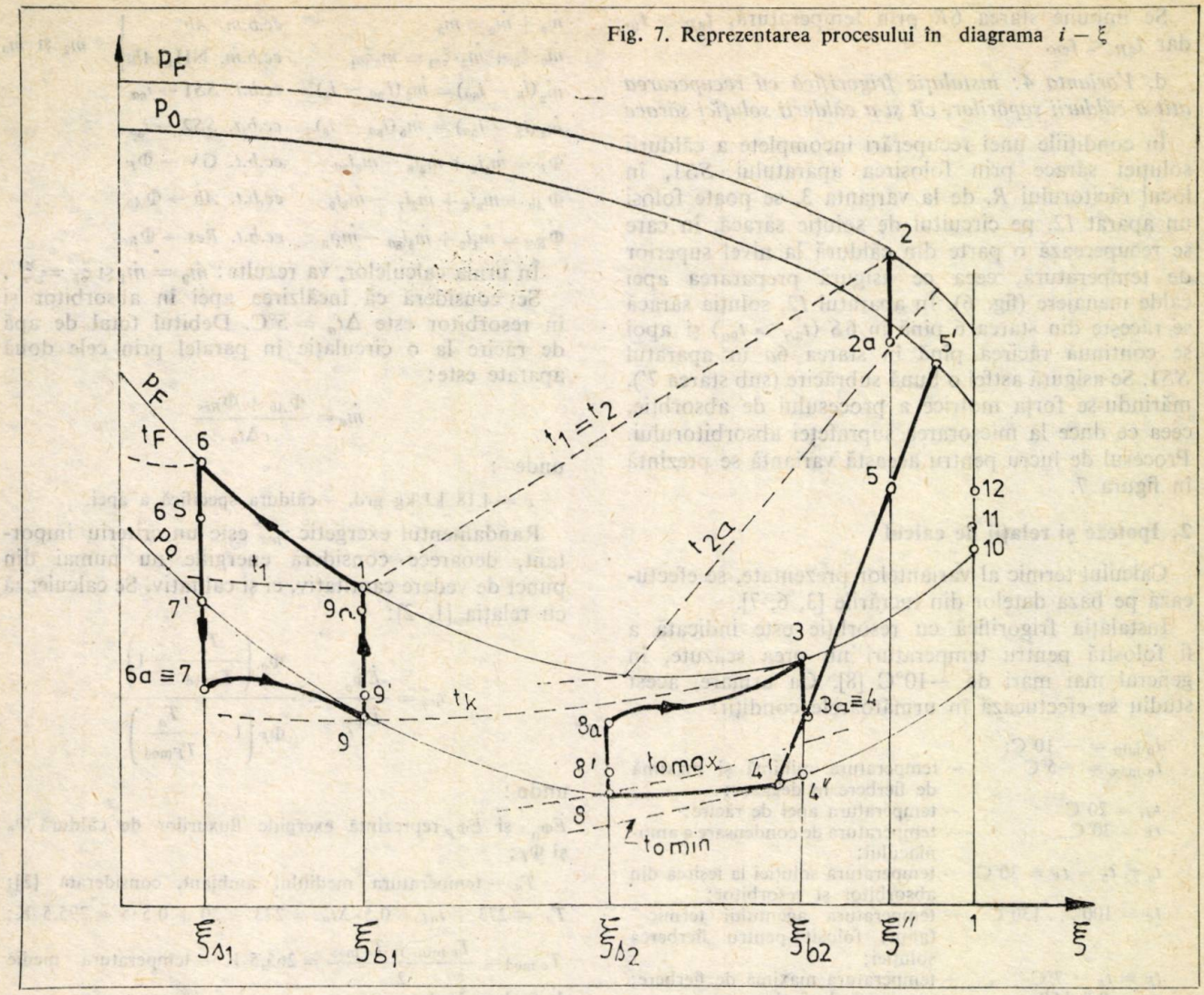


Fig. 7. Reprezentarea procesului în diagrama $i - \xi$

Împunînd temperatura apei în starea 12, din ecuaţia de bilanţ termic pe aparatul *I*1 se determină debitul m_{a1} de apă caldă menajeră.

Răcirea vaporilor de la 2 la 2a duce la micşorarea sarcinii termice a resorbitorului.

c. *Varianta 3: instalaţie frigorifică cu recuperarea căldurii vaporilor calzi şi răcirea soluţiei la intrarea în absorbitor* (fig. 4)

În vederea recuperării căldurii din soluţia săracă, instalaţia cu resorbţie, ca şi cea cu absorbţie, este prevăzută cu aparatul de schimb de căldură *SS*1 între soluţii. Ambele procese, atît răcirea soluţiei sărace, cît şi încălzirea soluţiei bogate sînt avantajoase, conducînd la micşorarea sarcinilor termice ale fierbătorului şi absorbitorului. Prin aceasta se reduce debitul de abur de încălzire la fierbător şi de apă de răcire la absorbitor şi, de asemenea, se reduce necesarul de metal pentru aceste aparate. Folosirea aparatului *SS*1 constituie una dintre cele mai importante ameliorări ale procesului din instalaţie, conducînd la o creştere însemnată a randamentului exergetic [2, 3]. Totuşi, în anumite condiţii de funcţionare, această recuperare a căldurii prin încălzirea soluţiei bogate nu este completă, adică impunîndu-se încălzirea soluţiei bogate pînă aproape de starea 1 de saturaţie ($t_1 - t_{9a} = 1 \cdots 3°C$), soluţia săracă iese din aparatul *SS*1 suficient de caldă, deci diferenţa de temperatură $t_{6a} - t_9$ este prea mare. Se pot ivi două cazuri care trebuie analizate separat:

I) $t_{6a} > t_{7'}$ caz în care procesul de absorbţie nu poate începe decît după ce soluţia săracă se răceşte sub temperatura $t_{7'}$, fie în absorbitor, pe o zonă de funcţionare în „regim uscat" [9], fie într-un răcitor cu apă. Funcţionarea absorbitorului în regim complex, şi anume, fără absorbţie, la partea superioară şi cu absorbţie la partea inferioară, este complet dezavantajoasă, deoarece duce la un consum exagerat de metal [9]. Este oportună utilizarea unui răcitor de soluţie săracă *R*.

II) $t_{9'} < t_{6a} < t_{7'}$; însă diferenţa $t_{6a} - t_{9'}$ este prea mare. În acest caz, soluţia săracă este puţin subrăcită sub starea 7', încît procesul de absorbţie se desfăşoară cu forţă motrice mică [9], ceea ce duce la suprafaţă de schimb de căldură şi masă mare, deci la un consum mare de metal pentru absorbitor. Se impune şi în acest caz răcirea soluţiei sărace înainte de introducerea ei în absorbitor.

În figura 4 se prezintă schema de principiu a instalaţiei cu resorbţie cu recuperarea căldurii vaporilor calzi în aparatul *I*1 şi răcirea soluţiei sărace în răcitorul *R*. Procesul de lucru din această instalaţie este reprezentat în diagrama $i - \xi$ (fig. 5).

Se impune starea $6R$ prin temperatură, $t_{6R} > t_9$, dar $t_{6R} < t_{6a}$.

d. *Varianta 4: instalație frigorifică cu recuperarea atît a căldurii vaporilor, cît și a căldurii soluției sărace*

În condițiile unei recuperări incomplete a căldurii soluției sărace prin folosirea aparatului $SS1$, în locul răcitorului R, de la varianta 3, se poate folosi un aparat $I2$, pe circuitul de soluție săracă, în care se recuperează o parte din căldură la nivel superior de temperatură, ceea ce asigură prepararea apei calde menajere (fig. 6). În aparatul $I2$, soluția săracă se răcește din starea 6 pînă în $6S$ ($t_{6S} > t_{9a}$) și apoi se continuă răcirea pînă în starea $6a$ în aparatul $SS1$. Se asigură astfel o bună subrăcire (sub starea 7'), mărindu-se forța motrice a procesului de absorbție, ceea ce duce la micșorarea suprafeței absorbitorului. Procesul de lucru pentru această variantă se prezintă în figura 7.

2. Ipoteze și relații de calcul

Calculul termic al variantelor prezentate, se efectuează pe baza datelor din lucrările [3, 6, 7].

Instalația frigorifică cu resorbție este indicată a fi folosită pentru temperaturi nu prea scăzute, în general mai mari de $-10°C$ [8]. Ca urmare, acest studiu se efectuează în următoarele condiții:

$t_{0\,min} = -10°C$;
$t_{0\,max} = -5°C$ — temperatura minimă și maximă de fierbere în degazor;
$t_{ai} = 20°C$ — temperatura apei de răcire;
$t_k = 30°C$ — temperatura de condensare a amoniacului;
$t_9 = t_3 = t_k = 30°C$ — temperatura soluției la ieșirea din absorbitor și resorbitor;
$t_g = 100 \ldots 130°C$ — temperatura agentului termic (abur) folosit pentru fierberea soluției;
$t_F = t_g - 7°C$ — temperatura maximă de fierbere;
$p_F = 0{,}8\ MPa$ — presiunea de fierbere;
— se neglijează creșterea entalpiei în pompe, deci $i_{8'} = i_8$ și $i_{9'} = i_9$.
$\Phi_0 = 1000$ kW — puterea frigorifică;
— se folosește soluția hidroamoniacală.

Presiunea p_0 se stabilește prin starea 4'' de soluție saturată, determinată de ξ_{b2} și $t_{4''} = t_{0\min} - 2°C = -12°C$ [8].

Se impune starea $9a$ prin temperatura $t_{9a} = t_1 - 3°C$ și starea $3a$ prin entalpia $i_{3a} = i_4$ (starea 4 fiind determinată prin $t_{0\min}$, p_0 și ξ_{b2}).

Pentru varianta 1, *instalația cu resorbție* (fig. 1), mărimile necunoscute, în număr de 16, se determină din ecuațiile de bilanț de materiale (b.m.) și de bilanț termic (b.t), [8]:

$\dot{m}_7 = \dot{m}_8 + \dot{m}_5$ — *ec.b.m. Dz*
$\dot{m}_7 \cdot \xi_{b2} = \dot{m}_8 \cdot \xi_5' + \dot{m}_5 \cdot \xi_{s2}$ — *ec.b.m.* NH_3 *Dz*
$\Phi_0 = \dot{m}_5 i_8 + \dot{m}_8 i_5' - \dot{m}_7 i_4$ — *ec.b.t. Dz*
} $\rightarrow \dot{m}_5$, $\dot{m}_7$ și $\dot{m}_8$

$\dot{m}_5 + \dot{m}_1 = \dot{m}_4$ — *ec.b.m. Res*
$\dot{m}_5 \cdot \xi_{s2} + \dot{m}_1 \cdot \xi'' = \dot{m}_4 \cdot \xi_{b2}$ — *ec.b.m.* NH_3 *Res*
} $\rightarrow \dot{m}_1$ și $\dot{m}_4$

$\dot{m}_4 = \dot{m}_6 + \dot{m}_7$ — *ec.b m.* pe nodul $A \rightarrow \dot{m}_6$
$\dot{m}_6 + \dot{m}_8 = \dot{m}_9$ — *ec.b.m.* pe nodul $B \rightarrow \dot{m}_9$
$\dot{m}_6 \cdot \xi_{b2} + \dot{m}_8 \cdot \xi_5' = \dot{m}_9 \cdot \xi_5$ — *ec.b.m.* NH_3 pe nodul $B \rightarrow \xi_5$
$\dot{m}_6 i_4 + \dot{m}_8 i_5' = \dot{m}_9 i_5$ — *ec.b.t.* pe nodul $B \rightarrow i_5$

$\dot{m}_9 + \dot{m}_2 = \dot{m}_3$ — *ec.b.m. Ab*
$\dot{m}_9 \cdot \xi_5 + \dot{m}_2 \cdot \xi_{s1} = \dot{m}_3 \xi_{b1}$ — *ec.b.m.* NH_3 *Ab*
} $\rightarrow \dot{m}_2$ și $\dot{m}_3$

$\dot{m}_2 (i_6 - i_{6a}) = \dot{m}_3 (i_{9a} - i_9)$ — *ec.b.t. SS1* $\rightarrow i_{6a}$
$\dot{m}_4 (i_3 - i_{3a}) = \dot{m}_5 (i_{8a} - i_8)$ — *ec.b.t. SS2* $\rightarrow i_{8a}$
$\Phi_F = \dot{m}_1 i_2 + \dot{m}_2 i_6 - \dot{m}_3 i_{9a}$ — *ec.b.t.* GV $\rightarrow \Phi_F$
$\Phi_{Ab} = \dot{m}_9 i_5 + \dot{m}_2 i_7 - \dot{m}_3 i_9$ — *ec.b.t. Ab* $\rightarrow \Phi_{Ab}$
$\Phi_{Res} = \dot{m}_1 i_2 + \dot{m}_5 i_{8a} - \dot{m}_4 i_3$ — *ec.b.t. Res* $\rightarrow \Phi_{Res}$

În urma calculelor, va rezulta: $\dot{m}_9 = \dot{m}_1$ și $\xi_5 = \xi''$.

Se consideră că încălzirea apei în absorbitor și în resorbitor este $\Delta t_a = 5°C$. Debitul total de apă de răcire la o circulație în paralel prin cele două aparate este:

$$\dot{m}_a = \frac{\Phi_{Ab} + \Phi_{Res}}{c \Delta t_a}$$

unde :

$c = 4{,}18$ kJ/kg grd. — căldura specifică a apei.

Randamentul exergetic η_{ex} este un criteriu important, deoarece consideră energiile nu numai din punct de vedere cantitativ, ci și calitativ. Se calculează cu relația [1, 2]:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}_{\Phi_0}}{\dot{E}_{\Phi_F}} = \frac{\Phi_0 \left(\frac{T_a}{T_{o\,med}} - 1 \right)}{\Phi_F \left(1 - \frac{T_a}{T_{F\,med}} \right)}$$

unde :

$\dot{E}_{\Phi_0}$ și $\dot{E}_{\Phi_F}$ reprezintă exergiile fluxurilor de căldură Φ_0 și Φ_F;

T_a — temperatura mediului ambiant, considerată [2]:
$T_a = 273 + t_{ai} + 0{,}5 \cdot \Delta t_a = 273 + 20 + 0{,}5 \cdot 5 = 295{,}5$ K;

$T_{o\,med} = \frac{T_{o\,min} + T_{o\,max}}{2} = 265{,}5$ K — temperatura medie de fierbere în degazor;

$T_{F\,med} = \frac{T_1 + T_6}{2}$ — temperatura medie de fierbere a soluției în generatorul de vapori.

La *varianta a 2-a* apare schimbătorul de căldură $I1$ cu ajutorul căruia se prepară apa caldă de 55°C, folosind o parte din apa de răcire de la condensator. Sarcina termică a aparatului $I1$ este:

$$\Phi_{I_1} = \dot{m}_1 \cdot (i_2 - i_{2a})$$

S-a considerat $t_{2a} = 35°C$, deci $\Delta t_{r1} = t_{2a} - t_{11} = 10°C$, diferența minimă de temperatură la capătul rece al aparatului $I1$.

Debitul de apă caldă menajeră obținut în $I1$ este:

$$\dot{m}_{a_1} = \frac{\Phi_{I_1}}{c(t_{12} - t_{11})}$$

unde:

$t_{12} = 55°C$, iar $t_{11} = t_{ai} + \Delta t_a = 20 + 5 = 25°C$.

Considerînd cele două efecte utile, de răcire (Φ_0) și de încălzire (Φ_{I1}), randamentul exergetic se calculează cu relația:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}_{\Phi_0} + \dot{E}_{\Phi_{I1}}}{\dot{E}_{\Phi_F}} = \frac{\Phi_0 \left(\frac{T_a}{T_{o\,med}} - 1 \right) + \Phi_{I1} \left(1 - \frac{T_a}{T_{ac}} \right)}{\Phi_F \left(1 - \frac{T_a}{T_{F\,med}} \right)}$$

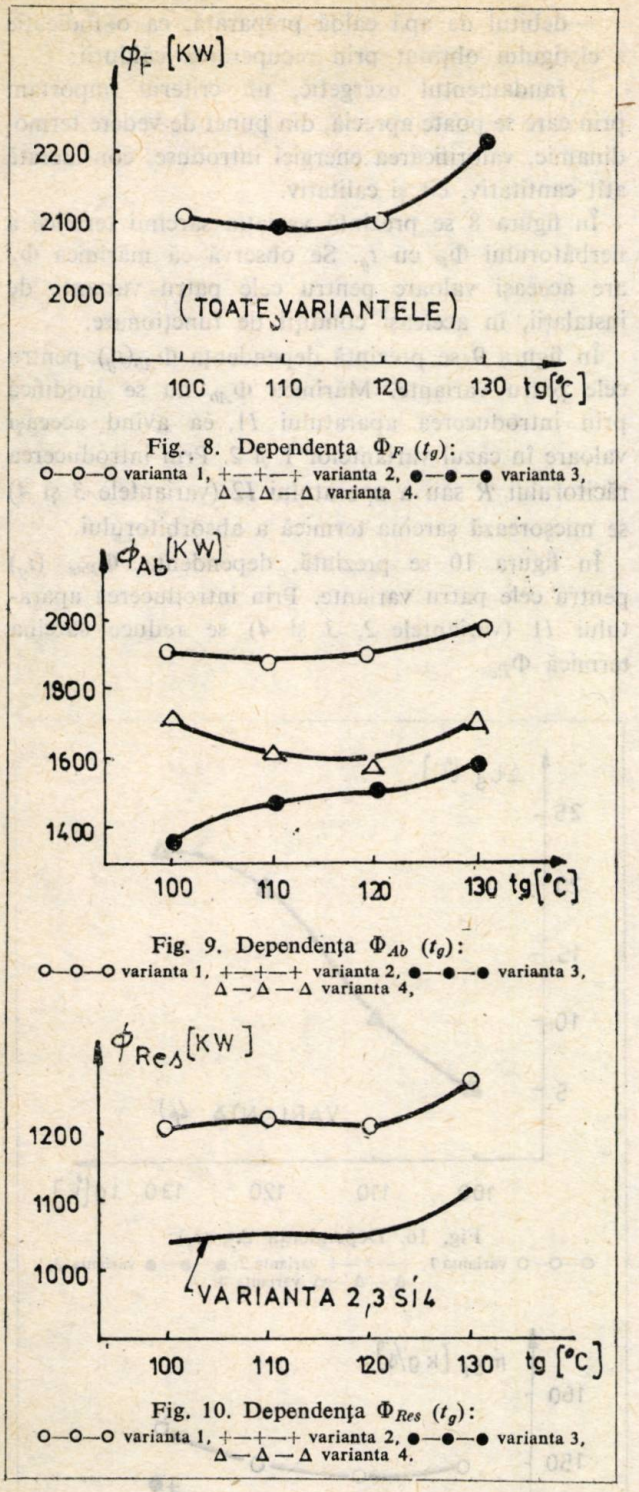


Fig. 8. Dependența Φ_F (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4.

Fig. 9. Dependența Φ_{Ab} (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4,

Fig. 10. Dependența Φ_{Res} (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4.

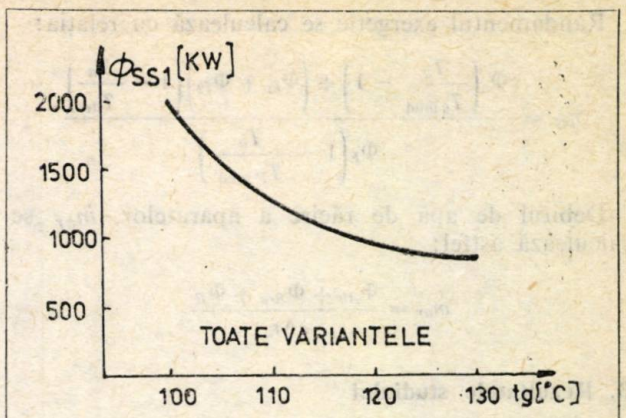


Fig. 11. Dependența Φ_{ss_1} (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—ΔΔ varianta 4.

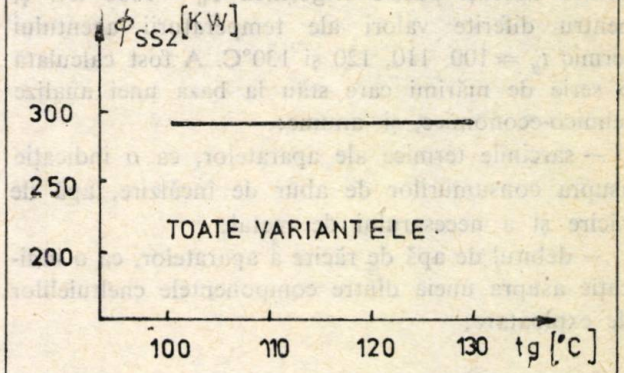


Fig. 12. Dependența Φ_{ss_2} (t_g).
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4.

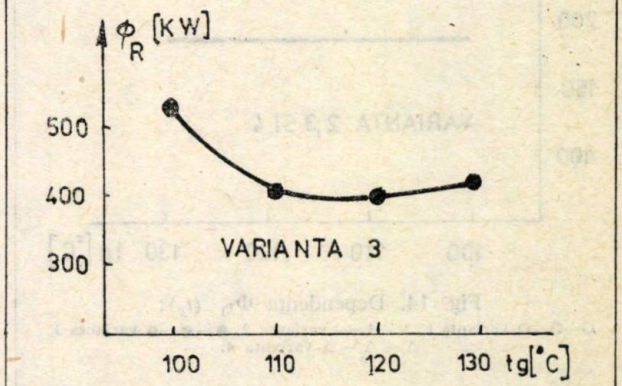


Fig. 13. Dependența Φ_R (t_g): :
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3. Δ—Δ—Δ varianta 4,

unde:

$T_{ac} = \frac{T_{11} + T_{12}}{2}$ — temperatura medie a apei calde.

În cazul variantei a 3-a se utilizează aceleași relații de calcul ca și în cazul variantei a 2-a. În plus, se determină sarcina termică a răcitorului R:

$$\Phi_R = \dot{m}_2(i_{6a} - i_{6R})$$

Pentru o încălzire a apei în R cu $\Delta t_a = 5°C$, rezultă debitul de apă de răcire:

$$\dot{m}_{aR} = \frac{\Phi_R}{c\Delta t_a}$$

La *varianta a 4-a* se calculează sarcina termică a aparatului $I2$:

$$\Phi_{I_2} = \dot{m}_2 \cdot (i_6 - i_{6s})$$

și debitul de apă caldă obținută în $I2$:

$$\dot{m}_{a_2} = \frac{\Phi_{I_2}}{c(t_{12} - t_{11})}$$

Debitul total de apă caldă obținută la această variantă este:

$$\dot{m}_{ac} = \dot{m}_{a_1} + \dot{m}_{a_2} = \frac{\Phi_{I_1} + \Phi_{I_2}}{c(t_{12} - t_{11})}$$

Randamentul exergetic se calculează cu relaţia:

$$\eta_{ex} = \frac{\Phi_0\left(\frac{T_a}{T_{o\,med}} - 1\right) + \left(\Phi_{I1} + \Phi_{I2}\right)\left(1 - \frac{T_a}{T_{ac}}\right)}{\Phi_F\left(1 - \frac{T_a}{T_{F\,med}}\right)}$$

Debitul de apă de răcire a aparatelor, $\dot{m}_{ar}$ se calculează astfel:

$$\dot{m}_{ar} = \frac{\Phi_{Ab} + \Phi_{Res} + \Phi_R}{c\Delta t_a}$$

3. Rezultatele studiului

Au fost studiate în mod comparativ cele patru variante în condiţiile indicate la punctul 2, deci pentru aceeaşi putere frigorifică $\Phi_0 = 1000$ kW şi pentru diferite valori ale temperaturii agentului termic $t_g = 100$, 110, 120 şi 130°C. A fost calculată o serie de mărimi care stau la baza unei analize tehnico-economice, şi anume:

— sarcinile termice ale aparatelor, ca o indicaţie asupra consumurilor de abur de încălzire, apă de răcire şi a necesarului de metal;

— debitul de apă de răcire a aparatelor, ca o indicaţie asupra uneia dintre componentele cheltuielilor de exploatare;

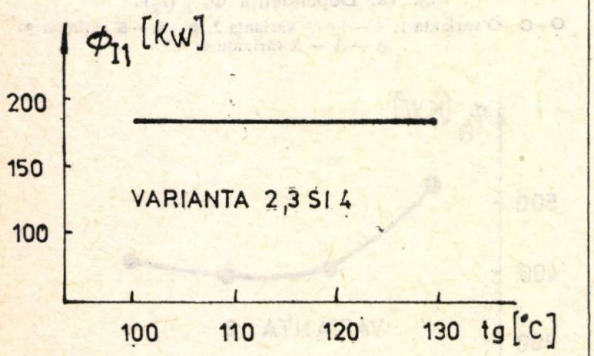


Fig. 14. Dependenţa Φ_{I_1} (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4.

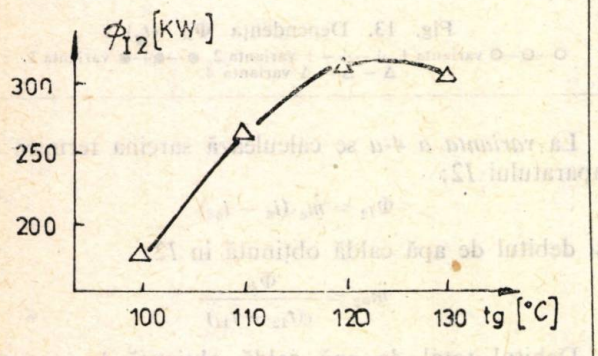


Fig. 15. Dependenţa Φ_{I_2} (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2. ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4.

— debitul de apă caldă preparată, ca o indicaţie a cîştigului obţinut prin recuperarea căldurii;

— randamentul exergetic, un criteriu important prin care se poate aprecia, din punct de vedere termodinamic, valorificarea energiei introduse, considerată atît cantitativ, cît şi calitativ.

În figura 8 se prezintă variaţia sarcinii termice a fierbătorului Φ_F cu t_g. Se observă că mărimea Φ_F are aceeaşi valoare pentru cele patru variante de instalaţii, în aceleaşi condiţii de funcţionare.

În figura 9 se prezintă dependenţa $\Phi_{Ab}(t_g)$ pentru cele patru variante. Mărimea Φ_{Ab} nu se modifică prin introducerea aparatului *I1*, ea avînd aceeaşi valoare în cazul variantelor 1 şi *2*. Prin introducerea răcitorului *R* sau a aparatului *I2* (variantele *3* şi *4*) se micşorează sarcina termică a absorbitorului.

În figura 10 se prezintă, dependenţa Φ_{Res} (t_g) pentru cele patru variante. Prin introducerea aparatului *I1* (variantele *2*, *3* şi *4*) se reduce sarcina termică Φ_{Res}.

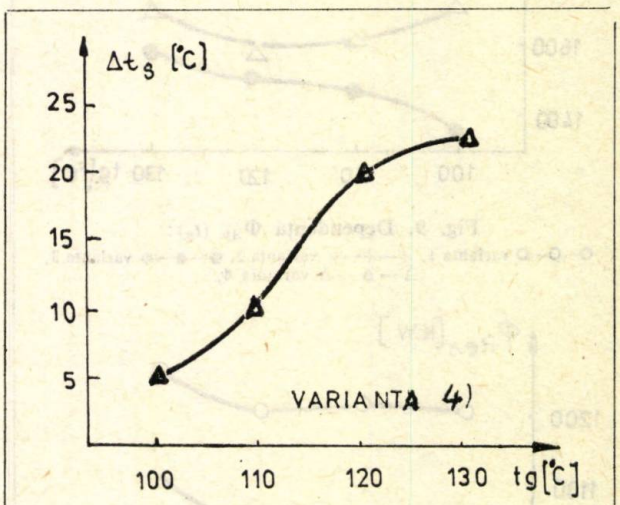


Fig. 16. Dependenţa Δ_{ts} (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4

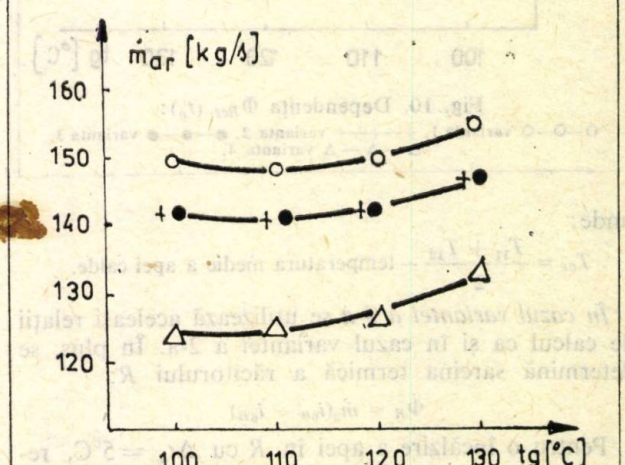


Fig. 17. Dependenţa $\dot{m}_{ar}$ (t_g):
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3, Δ—Δ—Δ varianta 4.

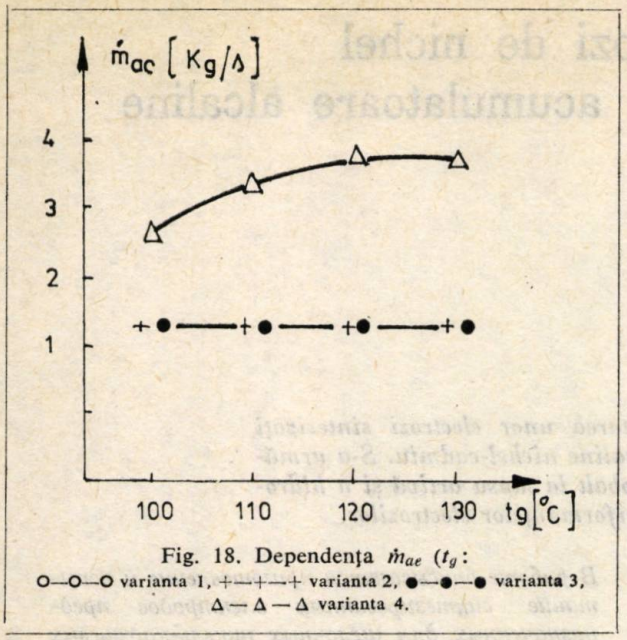


Fig. 18. Dependența $\dot{m}_{ae}$ (t_g:
o—o—o varianta 1, +—+—+ varianta 2, ●—●—● varianta 3,
Δ — Δ — Δ varianta 4.

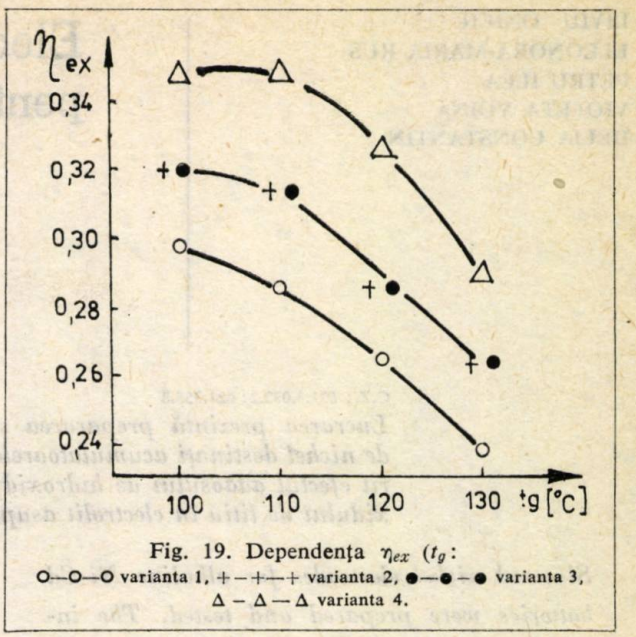


Fig. 19. Dependența η_{ex} (t_g:
o—o—o varianta 1, + — + — + varianta 2, ●—● — ● varianta 3,
Δ — Δ — Δ varianta 4.

Sarcina termică a aparatului *SS*1 este aceeași la toate variantele (fig. 11). La creșterea temperaturii t_g, mărimea Φ_{SSI} scade, deși stările 9 și 9*a* nu se modifică, dar se micșorează debitul $\dot{m}_3$ de soluție bogată.

Sarcina termică a aparatului *SS*2 este aceeași la toate variantele, indiferent de temperatura t_g (fig. 12).

Sarcina termică a răcitorului *R* (varianta *3*) a fost calculată, impunîndu-se $t_7 = 27°C$ (fig. 13).

Sarcina termică Φ_{I1} (variantele *2*, *3* și *4*) nu depinde de t_g (fig. 14).

În figura 15 este redată dependența Φ_{I2} (t_g) pentru varianta a *4*-a. Mărimea Φ_{I2} a fost calculată pentru diferite grade de recuperare a căldurii $\Delta t_s = t_6 - t_{6s}$, prezentate în figura 16, în funcție de t_g. La creșterea temperaturii t_g, se mărește și diferența de temperatură ($t_6 - t_{9a}$), deci crește și gradul posibil de recuperare a căldurii.

Debitul de apă de răcire ($\dot{m}_{ar}$) pentru aparatele celor 4 variante în funcție de t_g se prezintă în figura 17. În cazul variantei a *4*-a se obține valoarea cea mai scăzută pentru mărimea $\dot{m}_{ar}$.

Debitul de apă caldă păstrează valoarea constantă la modificarea temperaturii t_g în cazul variantelor *2* și *3* și crește cînd t_g crește, la varianta 4 (fig. 18).

În figura 19 se redă dependența $\eta_{ex}(t_g)$ pentru cele patru variante.

4. Concluzii

Pe baza rezultatelor studiului efectuat, prezentate în figurile 8—19, se desprinde o serie de concluzii foarte importante:

a. În cazul instalației cu resorbție, se poate recupera căldura, atît din vaporii calzi, cît și din soluția săracă caldă, în vederea preparării apei calde menajere.

b. Recuperarea căldurii vaporilor calzi cu ajutorul aparatului *I*1 este justificată economic, deoarece se reduce sarcina resorbitorului exact cu valoarea Φ_{I1} (deci, aproximativ, același consum de metal), însă se prepară apă caldă, care poate fi folosită în diferite scopuri. Randamentul exergetic la varianta a *2*-a este mai mare decît la varianta 1.

c. Introducerea răcitorului *R*, aparent, nu este avantajoasă, deoarece reducerea sarcinii Φ_{Ab} se regăsește în sarcina Φ_R, care apare în plus. Totuși necesarul de metal pentru absorbitor scade cu mai mult decît cel corespunzător aparatului *R*, deoarece se mărește forța motrice a procesului de absorbție.

d. Introducerea aparatului *I*2 prezintă un dublu avantaj, și anume faptul că se prepară apă caldă, iar în plus se asigură o răcire mai bună pentru soluția săracă, ceea ce duce la mărirea forței motrice a procesului de absorbție și reducerea suprafeței absorbitorului.

e. Varianta a 4-a este cea mai avantajoasă, deoarece se obține cea mai mare cantitate de apă caldă, randamentul exergetic are valoarea cea mai mare, iar debitul de apă de răcire este minim. Consumul de metal la varianta a 4-a este aproximativ același ca și la varianta *1*, deoarece exact cu sarcinile termice Φ_{I1} și Φ_{I2} se reduc sarcinile termice Φ_{Res} și Φ_{Ab}.

f. Randamentul exergetic are cele mai mari valori pentru oricare variantă la temperaturi t_g nu prea ridicate ($t_g = 100-110°C$), ceea ce este foarte important, deoarece aceste instalații cu resorbție permit folosirea, în condiții optime, a surselor termice de potențial scăzut.

Bibliografie

1. STAMATESCU, C. „Tehnica frigului", 1, Ed. Tehnică, București, 1972.
2. RADCENCO, V. PORNEALĂ, S. și DOBROVICESCU, A., „Procese în instalații frigorifice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
3. PORNEALĂ, S., „Procese în instalații frigorifice: absorbție — ejecție". Universitatea Galați, 1981.
4. DUMINIL, M. Rev. Gén. Froid, nr. 4, april, 1981, p. 207
5. DELAUNAY, J. și PIERSON, G. Rev. Gen. Froid, nr. 5, mai, 1980.
6. PORNEALĂ, S. Rev. Chim. (București) 27, nr. 3, 1976, p. 223.
7. PORNEALĂ, S. Rev. Chim. (București) 27, nr. 5, 1976, p. 426.
8. PORNEALĂ, S. Rev. Chim. (București) 33, nr. 8, 1982, p. 770.
9. PORNEALĂ, S. Contribuții la studiul proceselor de transfer de căldură și masă în absorbitoarele mașinilor frigorifice cu absorbție (teza de doctorat) Institutul Politehnic. București, 1981.

Intrat în redacție: 17.IV.1984

LIVIU ONICIU
ELEONORA-MARIA RUS
PETRU ILEA
VIOLETA VOINA
DELIA CONSTANTIN

Electrozi de nichel pentru acumulatoare alcaline

C.Z.: 621.3.032.2: 621.355.8

Lucrarea prezintă prepararea şi testarea unor electrozi sinterizaţi de nichel destinaţi acumulatoarelor alcaline nichel-cadmiu. S-a urmărit efectul adaosului de hidroxid de cobalt la masa activă şi a hidroxidului de litiu în electrolit asupra performanţelor electrozilor.

Sintered nickel electrodes for alkaline Ni-Cd batteries were prepared and tested. The influence of $Co(OH)_2$ in the active mass and and of LiOH in the electolyte, on the performances of nickel electrodes was studied.

В работе описываются приготовление и испытание синтезированных электродов предназначенных для щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов. Изучалось влияние добавки гидроокиси кобальта в активную массу и гидроокиси лития в электролит на поведение электродов.

Electrodul de nichel constituie catodul unor acumulatoare de tip nichel—cadmiu, nichel—fier, nichel—zinc. Funcţionarea lui poate fi descrisă prin reacţia potenţial activă:

$$NiOOH + H_2O + e^- \underset{\text{înc.}}{\overset{\text{desc.}}{\rightleftharpoons}} Ni(OH)_2 + OH^- \qquad (1)$$

Masa activă a electrodului de nichel este oxihidroxidul de nichel (NiOOH) în faza încărcată şi $Ni(OH)_2$ în faza descărcată.

Dintre diversele tipuri de electrozi, cei mai eficienţi sînt cei sinterizaţi. Performanţele lor sînt influenţate de o serie de factori, cum sînt [1—6]:

— structura substratului;
— metoda de impregnare a substratului;
— gradul de încărcare cu masă activă;
— adaosuri la masa activă şi la electrolit;
— modul de asamblare a electrozilor în celule.

Rezultate şi discuţii

Lucrarea prezintă rezultatele obţinute la prepararea şi testarea unor electrozi sinterizaţi de nichel, destinaţi unor acumulatoare alcaline nichel—cadmiu.

Prepararea electrozilor presupune parcurgerea a trei etape:

— prepararea pulberii de nichel;
— elaborarea suporturilor poroase;
— activarea suporturilor.

Suporturile sinterizate au fost realizate din pulbere de nichel presată pe colectori de curent din plasă de fier nichelată; pulberea a fost obţinută prin descompunerea termică a $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ [7].

Dr. chim. ELEONORA-MARIA RUS, ing. PETRU ILEA, chim. VIOLETA VOINA şi chim. DELIA CONSTANTIN, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Cluj-Napoca.
Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeş-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de tehnologie chimică

Activarea electrozilor s-a făcut prin impregnarea suporturilor cu azotat de nichel şi polarizare anodică în KOH 42%.

Electrozii de nichel astfel preparaţi, avînd dimensiunile $44 \times 106 \times 1$ mm, au fost testaţi în KOH 6 N, la temperatura camerei, utilizîndu-se un contraelectrod de nichel şi un electrod de referinţă de calomel saturat.

S-a urmărit efectul adaosului de hidroxid de cobalt în masa activă asupra comportării şi performanţelor electrodului de nichel.

Urmărind variaţia potenţialului în timp, după întreruperea procesului anodic şi catodic, s-au calculat potenţialele reversibile prin extrapolarea curbelor $\varepsilon = f(\lg t)$ (fig. 1).

S-a obţinut o valoare mai scăzută, $\varepsilon_r = 0{,}402$ V/EHN, pentru electrodul cu adaos de 10% $Co(OH)_2$,

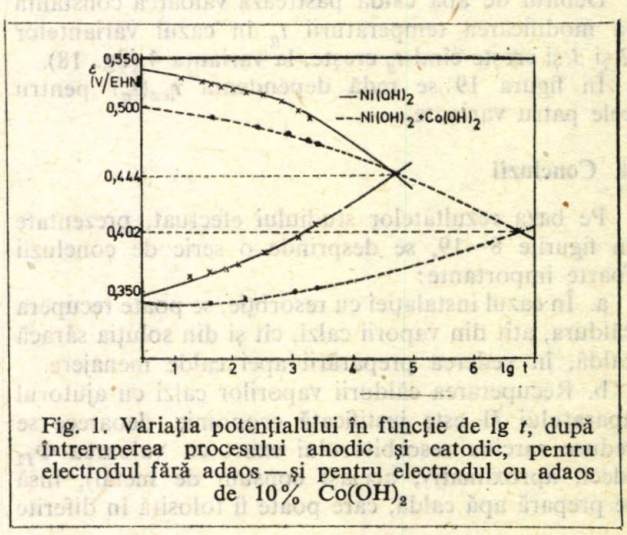


Fig. 1. Variaţia potenţialului în funcţie de lg t, după întreruperea procesului anodic şi catodic, pentru electrodul fără adaos — şi pentru electrodul cu adaos de 10% $Co(OH)_2$

față de valoarea corespunzătoare electrodului fără adaos, $\varepsilon_r = 0{,}444$ V/EHN.

Este cunoscut faptul că, în cursul încărcării electrodului de nichel, peste o anumită valoare a potențialului, concomitent cu oxidarea anodică a $Ni(OH)_2$ la NiOOH, are loc și un proces de degajare a oxigenului [8]. Prezența hidroxidului de cobalt permite încărcarea la potențiale mai joase (fig. 2), ceea ce contribuie la creșterea eficienței încărcării prin minimizarea degajării oxigenului.

În figura 3, sînt redate curbele de descărcare, la 500 mA, pentru un electrod fără adaos (curba *1*) și pentru unul cu 10% $Co(OH)_2$ (curba *2*). Se constată o creștere a capacității de descărcare cu 24,9% în cazul adaosului de $Co(OH)_2$.

S-au urmărit capacitățile maxime de descărcare a trei electrozi cu adaos de 10% $Co(OH)_2$, avînd grosimi *l*, ale stratului de masă activă, diferite.

Capacitatea de descărcare Q, corespunzătoare unei densități de curent i, poate fi calculată cu ecuația propusă de T y s y a c h n y i și K s e n z h e k [9, 10]:

$$Q = Q_{max} - \frac{l\,i}{3D} \qquad (2)$$

unde Q_{max} este capacitatea maximă care poate fi furnizată de electrod, l este grosimea stratului de masă activă și D este coeficientul de difuzie al speciilor reactante. Deoarece

$$Q = i \cdot t \qquad (3)$$

ecuația (2) se poate scrie:

$$t = Q_{max}\frac{1}{i} - \frac{l}{3D} \qquad (4)$$

Din panta dreptelor $t = f\left(\frac{1}{i}\right)$ s-a determinat capacitâtea maximă calculată, Q_{max} calculat (fig. 4).

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. electrodului	m NiOOH, g	l, $cm.10^{-3}$	Q_{max} teoretic, mAh/cm^2	Q_{max} experimental, mAh/cm^2	Q_{max} calculat mAh/cm^2
1	2,0602	4,2	5,95	8,00	8,33
2	2,5420	5,2	7,34	8,66	8,69
3	3,1200	6,4	9,02	9,16	9,35

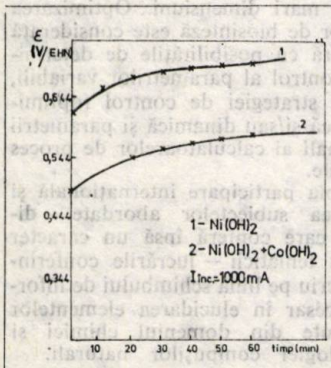


Fig. 2. Curbe de încărcare:
1 — electrod fără adaos;
2 — electrod cu adaos de 10% $Co(OH)_2$

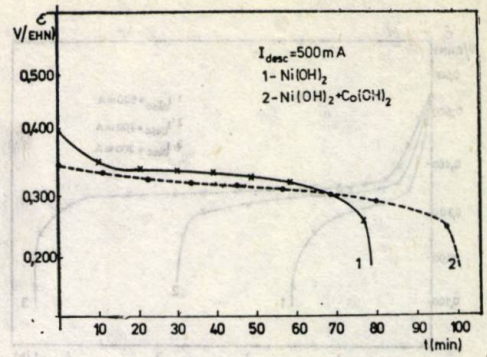


Fig. 3. Curbe de descărcare:
1 — electrod fără adaos; *2* — electrod cu adaos de 10% $Co(OH)_2$

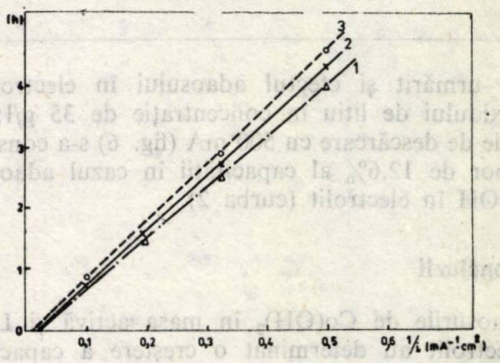


Fig. 4. Reprezentarea timpului de descărcare în funcție de $1/i$ pentru electrozi cu grosimi diferite ale stratului de masă activă l:
1 — $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm; *2* — $5{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm; *3* — $6{,}4 \cdot 10^{-3}$ cm.

Capacitatea maximă experimentală, Q_{max} experimental, reprezintă capacitatea nominală corespunzătoare unui regim de descărcare de 5 ore.

Capacitatea maximă teoretică, Q_{max} teoretic, s-a determinat din valoarea capacității teoretice a hidroxidului de nichel $C_T = 0{,}289$ Ah/g luînd în considerare cantitatea de masă activă depusă.

Se observă o concordanță a valorilor lui Q_{max} calculat și Q_{max} experimental, care depășesc capacitatea maximă teoretică. Acest fapt se poate explica prin activarea, în cursul procesului anodic, a unei părți din suport.

În figura 5, sînt prezentate curbele de descărcare la diferite regimuri, ale unui electrod avînd o capacitate teoretică de 734 mAh.

Capacitățile de descărcare și randamentele capacitive r ale acestui electrod, sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	$I_{încărcare}$, mA	$C_{încărcare}$, mAh	$I_{descărcare}$, mA	$C_{descărcare}$, mAh	r, %
1	1000	1000	200	866	86,6
2	1000	1000	300	825	82,5
3	1000	1000	500	750	75,0

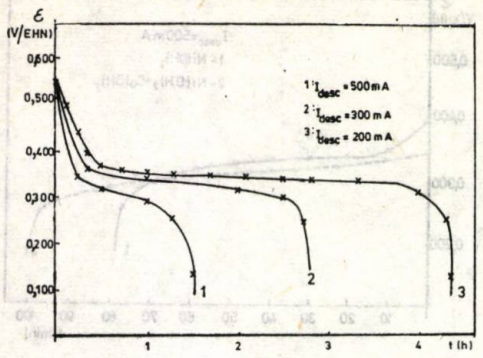


Fig. 5. Curbe de descărcare a unui electrod de nichel cu 10% $Co(OH)_2$ la diferite regimuri:
1 — 500 mA; *2* — 300 mA; *3* — 200 mA.

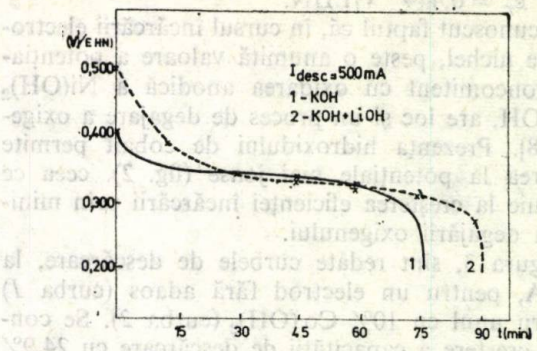


Fig. 6. Curbe de descărcare a unui electrod de nichel:
1 — electrolit KOH 6N fără adaos; *2* — electrolit KOH 6N cu adaos de LiOH.

S-a urmărit şi efectul adaosului în electrolit a hidroxidului de litiu în concentraţie de 35 g/l; din curbele de descărcare cu 500 mA (fig. 6) s-a constatat un spor de 12,6% al capacităţii în cazul adaosului de LiOH în electrolit (curba 2).

4. Concluzii

Adaosurile de $Co(OH)_2$ în masa activă şi LiOH în electrolit au determinat o creştere a capacităţii electrozilor de nichel.

S-a constatat o capacitate experimentală mai mare decît cea teoretică, datorată activării unei părţi din suport.

Electrozii de nichel preparaţi, avînd dimensiunile $44 \times 106 \times 1$ mm, au capacităţi de descărcare de 750 — 900 mAh şi randamente capacitive de 75 — 86,6%, fiind buni pentru acumulatoare alcaline nichel — cadmiu.

Bibliografie

1. CRESPY, Y., SCHMITT, R., GUTYAHR, M. A. şi SAUFFERER, H Power Sources, 7, 1978 (Pub. 1979) p. 219.
2. UNO FALK S. şi SALKIND, A. J., „Alkaline Storage Batteries", Ed. John Wiley, New-York, 1969, p. 613.
3. PICKETT D. F. şi MALOY, Y. T., J. Electrochem. Soc., **125**, nr. 7, 1978.
4. CASEY, E. J., DUBOIS, A. R., LAKE P. H. şi MOROZ, W. Y., J. Electrochem. Soc., **112**, nr. 4, 1965, p. 371
5. PASZKIEWICZ M., J. of Appl. Electrochem., **11**, 1981, p. 135.
6. FRITTS, D. H. J. of Power Sources, **6**, 1981, p. 171.
7. L. ONICIU şi col. „Cel dintîi seminar naţional de electrochimie aplicată", Cluj-Napoca, 14—15 mai 1982.
8. HOARE, Y. P., „The Electrochemistry of Oxygen", Ed. John Wiley, New-York, 1968, p. 280.
9. DAVOLIO, G. şi SORAGNI, E. Electrochemica Acta **28** nr. 3, 1983, p. 335.
10. TYSYACHNYI, V. P. şi KSENZHEK, O.S., Elektrokhimiya, **12**, 1976, p. 1161.

Intrat în redacţie: 27.VII.1983

recenzii

* * * Chemistry and Biotechnology of Biologically Active Natural Products. **Chimia şi biotehnologia produselor naturale cu activitate biologică.** Lucrările celei de-a doua Conferinţe Internaţionale de la Budapesta, 15—19 august, 1983. (Editori: Cs. Szantay, A. Gottsegen şi G. Kovacs). Akademiai Kiado, Budapesta, 1984, 378 pag.

A doua conferinţă Internaţională de Chimia şi Biotehnologia Produselor Naturale cu Activitate Biologică de la Budapesta continuă seria de întruniri inaugurată la Varna, demonstrînd importanţa lucrărilor mixte de biosinteză şi chimiosinteză în obţinerea de produse cu activitate biologică.

Domeniul abordat de comunicări este deosebit de larg, cuprinzînd, în principal, obţinerea prin biosinteză şi sinteză chimică de prostanoide cu activitate cardiovasculară, leucotriene ca intermediari în metabolismul lipoxigenazic al acidului arahidonic, tricotecene de origine fungică cu activitate antibiotică, antifungică, antivirală, de insecticid, citostatică şi general toxică, antibiotice aminoglicozidice, obţinere de alcaloizi prin ciclizare stereoselectivă şi stereoconvergentă, obţinere de peptide cu acţiune biologică de regulator al proceselor metabolice, obţinere de noi antibiotice (lucensomicină, distamicină A, aminosidină) cu acţiune clinică în infecţiile fungice, virale şi bacteriene, de aminosteroizi cu acţiune antiartimică şi sesqviterpenoide, Selectivitatea proceselor catalizate enzimatic la transformarea unor preparate de chimiosinteză este utilizată la scindarea enantioselectivă a substratelor mezo-, prochirale şi racemice în voităţi pure de enantiomeri cu ajutorul hidrolazelor. Se realizează astfel posibilitatea separării componentelor cu valoare terapeutică de impurităţile cu efecte secundare (toxice, teratogenice, cancerogenice ş.a.). Prin determinarea structurii şi proprietăţilor polizaharidelor care alcătuiesc capsula celulară a diferitelor tipuri de Streptococcus pneumoniae şi corelarea lor cu proprietăţile imunologice, se străbate prima etapă în direcţia purificării şi utilizării acestor polizaharide la obţinerea de vaccinuri specifice. Sînt, de asemenea, comunicate elemente noi de structură chimică şi reactivitate pentru compuşi din clasele perilenchinonelor, pigmenţilor betalainici, pigmenţilor de origine microbiană şi compuşilor saponinici extraşi din nevertebrate. Se elucidează aspecte privind compuşii biologic activi din Meliaceae — cu posibile utilizări în combaterea dăunătorilor — şi aspecte ale structurii valepotriaţilor (triesteri ai alcoolilor ciclopentanopiran monoterpenici caracteristici familiei Valerianaceae) cu activitate sedativă, spasmolitică, antianginoasă şi antiritmică. Se abordează probleme de biotehnologie industrială, stabilind dependenţe cantitative ale proceselor de transfer al oxigenului şi ale transferului general de masă pentru reactoarele biologice industriale de mari dimensiuni. Optimizarea proceselor de biosinteză este considerată în legătură cu posibilităţile de determinare şi control al parametrilor variabili, stabilirea strategiei de control (optimizare statică şi/sau dinamică şi parametrii operaţionali ai calculatoarelor de proces disponibile.

Prin ampla participare internaţională şi diversitatea subiectelor abordate — diversitate care conferă însă un caracter heteroclit tematicii — lucrările conferinţei se înscriu pe linia schimbului de informaţii necesar în elucidarea elementelor necunoscute din domeniul chimiei şi biotehnologiei compuşilor naturali.

S. NICULESCU

ELENA HOPÎRTEA
EUGENIA ŞTEFĂNIGĂ
CANDIN LITEANU

Parametrii funcţionali şi coeficientul de repartiţie a schimbătorului de ioni lichid în cazul electrodului membrană nitrat-selectiv

C.Z.: 661.183.12

Se prezintă un studiu privind utilizarea coloranţilor trifenilmetanici: cristal violet, violet de genţiană, violet de metil şi fucsină în solvenţii nitrobenzen, dicloretan, tetracloretan, ca membrane lichide cu proprietăţi electrodice pentru ionul nitrat. Se corelează panta funcţiei de electrod şi valoarea extremă (minimă) de concentraţie a răspunsului liniar cu coeficientul de repartiţie a colorantului respectiv, determinat spectrofotometric, pe de o parte, şi cu constanta de asociere în faza organică a ionilor colorantului în cauză, determinată din măsurători de conductibilitate electrică, pe de altă parte.

A study was carried out on the use of triphenylmethanic dyestuffs violet crystal, gentiana violet, methyl violet and fucsine in the solvents nitrobenzene, dichloroethane, tetrachloroethane as liquid membranes with electrodic properties for the nitrate ion. The curve of the electrode function is correlated with the extreme minimum value of concentration of the liniar answer with the distribution coefficient of the respective dyestuff spectrophotometrically determined, on the one hand, and with the association constant in the organic phase of the ions of the respective dyestuff determined by measurements of electrical conductivity on the other hand.

Излагается возможность применения трифенилметиновых красителей: кристалл фиолетовый, фиолетовый, фиолетовый метиловый и фуксин в растворителях нитробензол, дихлорэтан, тетрахлорэтан, в качестве жидких мембран с электродными свойствами для нитрат-иона. Коррелируются наклон электродной функции и экстремное (минимальное) значение концентрации линейного ответа с коэффициентом распределения данного красителя, определявшимся спектрофотометрическим путем, с одной стороны, и с константой ассоциации в органической фазе ионов красителя, определявшейся путем измерения электропроводности с другой стороны.

Electrodul-membrană lichid nitrat-selectiv este un electrod de o importanţă practică deosebită. Printre substanţele utilizate în calitate de schimbători de ioni lichizi în vederea realizării membranei acestui electrod, se numără şi unii coloranţi trifenilmetanici [1—3]. Se cunoaşte faptul că, în expresia potenţialului electrozilor cu membrană lichidă, alături de mobilităţile ionilor, apare şi coeficientul de repartiţie a schimbătorului de ioni între faza organică a membranei şi faza apoasă [4]. În lucrare s-a urmărit corelarea parametrilor funcţionali ai electrozilor-membrane nitrat-selectivi, realizaţi cu diferiţi componenţi electrodic-activi, respectiv a pantei funcţiei de electrod (raportul mV/pNO_3) şi a limitei inferioare de concentraţie a răspunsului liniar, cu coeficienţii de repartiţie ai schimbătorului de ioni lichid între faza organică şi faza apoasă (soluţia probei).

Dr. chim. ELENA HOPÎRTEAN şi dr. chim. EUGENIA ŞTEFĂNIGĂ, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Prof. dr. doc. CANDIN LITEANU — Universitatea „Babeş-Bolyai", Facultatea de Tehnologie Chimică, Cluj-Napoca

Partea experimentală

Reactivii utilizaţi: s-au folosit, în calitate de componenţi electrodici, următorii coloranţi trifenilmetanici: Cristal Violet, CV (clorura de hexametil-*p*-rozanilină), Violet de Metil, VM(clorură de pentametil-*p*-rosanilină), Violet de Genţiană VG (clorură de penta- şi hexametil-*p*-rosanilină, amestec) şi Fucsina F (clorură de *p*-rosanilină). S-au mai utilizat: $NaNO_3$ p.a., Na_2SO_4 p.a., nitrobenzen spălat de mai multe ori cu soluţie de carbonat de sodiu 0,1 M şi avînd conductibilitatea specifică 0,02 μS, dicloretan proaspăt distilat, cu conductibilitatea specifică 0,13 μS şi tetracloretan, cu conductibilitatea specifică 0,17 μS.

Soluţii utilizate: s-au preparat soluţii de concentraţie 10^{-2} M de CV, VM, VG şi F în nitrobenzen ($PhNO_2$), în dicloretan ($EtCl_2$) şi în tetracloretan ($EtCl_4$). S-a procedat la înlocuirea anionului Cl^- al acestor coloranţi cu nitrat, în modul următor: soluţia organică a colorantului respectiv cu anion clorură, a fost agitată timp de 30 min, cu un volum egal de

soluție apoasă de $NaNO_3$ 1 M. După separarea fazelor, s-a repetat operația de agitare cu azotat, pînă cînd, în faza apoasă separată, nu s-a mai identificat clorură (reacție negativă față de $AgNO_3$). Prin diluții succesive s-au preparat în continuare, pentru fiecare colorant, setul de soluții de următoarele concentrații: 10^{-2} M (de plecare); $7 \cdot 10^{-3}$ $5 \cdot 10^{-3}$ $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ și 10^{-3} M.

S-au preparat seturi de soluții apoase ale CV, VM, VG și F în intervalul de concentrație 10^{-4}—10^{-6} M, care au servit la construirea curbei de calibrare pentru determinări spectrofotometrice. De asemenea, s-a preparat setul de soluții-standard de $NaNO_3$, în intervalul de concentrație 10^{-1}—10^{-6} M, cu forță ionică constantă J = 0,15, utilizînd Na_2SO_4 ca ajustor de forță ionică, soluții care au servit la stabilirea comportării electrodice a membranelor lichide constituite din soluția organică a coloranților trifenilmetanici studiați.

Aparatura utilizată: *p*H-metru MV-85; conductometru Radelkis OP-101; spectrofotometru SPECORD 20S; electrod-membrană lichid nitrat-selectiv (construcție proprie), electrod de referință cu dublă joncțiune, avînd în a doua punte de sare soluție de sulfat de sodiu 0,1 M (de construcție proprie); celulă conductometrică cu constanta celulei 0,262 cm^{-1}; agitator magnetic.

Determinările potențiometrice și spectrofotometrice au fost efectuate la temperatura camerei, iar cele conductometrice au fost efectuate cu celula termostatată (25±0,01°C).

Rezultate și discuții

Funcțiile de electrod obținute pentru nitratul de violet de gențiană de diferite concentrații, în $PhNO_2$, sînt trecute în figura 1. Concentrația 10^{-3}M a compusului electrodic activ s-a dovedit a fi prea coborîtă,

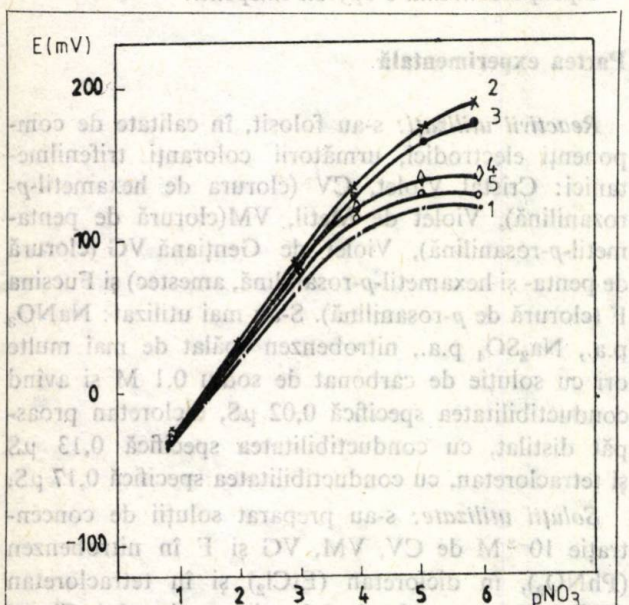


Fig. 1. Influența concentrației VG în $PhNO_2$ asupra comportării electrodice a acestuia: *1* — 10^{-2} M; *2* — $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M; *3* — $5 \cdot 10^{-3}$ M; *4* — $7 \cdot 10^{-3}$ M; *5* — 10^{-2} M.

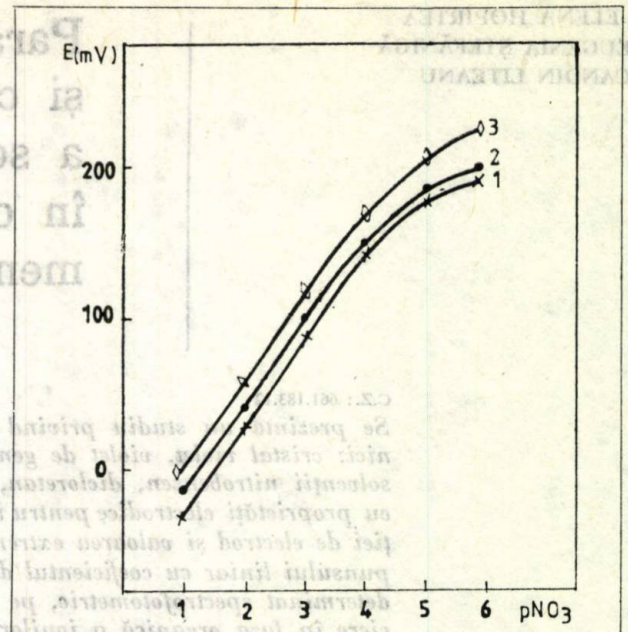


Fig. 2. Comportarea electrodică a VG, cu concentrația de $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M, în diferiți solvenți: *1* — $PhNO_2$; *2* — $EtCl_2$; *3* — $EtCl_4$.

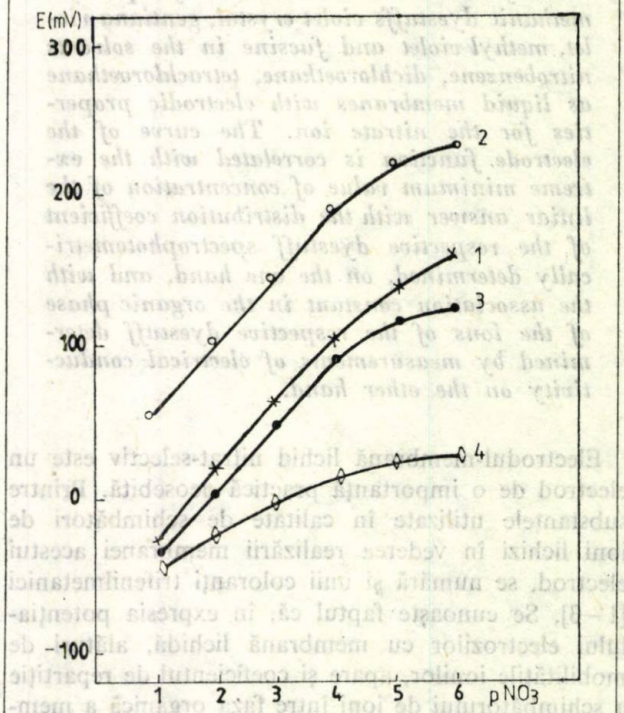


Fig. 3. Comportarea electrodică a diferiților coloranți trifenilmetanici, cu concentrația de $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M, în $PhNO_2$: *1* — VG; *2* — CV; *3* — VM; *4* — F.

iar concentrația $2{,}5 \cdot 10^{+3}$M reprezintă concentrația optimă, atît în privința pantei (raportul mV/*p*-NO_3) pe domeniul liniar, cît și a limitei inferioare de concentrație a răspunsului liniar. La aceeași concluzie s-a ajuns și în cazul celorlalți trei coloranți testați.

În figura 2 sînt trecute funcțiile electrodice pentru VG de concentrație optimă ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$M), în cei trei solvenți: $PhNO_2$, $EtCl_2$ și $EtCl_4$. În figura 3 sînt date funcțiile electrodice obținute pentru cei patru com-

ponenți electrodici testați, avînd concentrația $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M, iar ca solvent $PhNO_2$.

Din figurile 1, 2 și 3 se desprinde clar faptul că, funcționarea electrodică a membranelor lichide depinde atît de natura chimică și concentrația componentului cu proprietăți schimbătoare de ioni, cît și de solventul utilizat.

Pentru interpretarea influenței acestor factori asupra parametrilor de bază ai funcției de electrod (panta și valoarea extremă de concentrație a domeniului liniar), s-a efectuat un studiu asupra repartiției compusului electrodic activ între faza organică și faza apoasă, pe de o parte, cît și asupra conductibilității electrice a membranei lichide, pe de altă parte.

Pentru determinarea coeficientului de repartiție $\alpha = c_o/c_a$, în care indicele o desemnează faza organică, iar a — faza apoasă, s-a utilizat metoda spectrofotometrică. În acest scop, s-au construit mai întîi curbele de calibrare la lungimile optime de undă, după cum urmează: 592 nm pentru CV, 580 nm pentru VG, 560 nm pentru VM și 542 nm pentru F, utilizînd seturile de soluții apoase preparate în acest scop. Pentru determinarea coeficienților de repartiție ai coloranților amintiți s-a procedat în felul următor: unui volum de 25 ml soluție organică a componentului electrodic i s-au adăugat 25 ml apă bidistilată și s-a agitat timp de 30 min. După separarea fazelor s-a spectrofotometrat soluția apoasă și s-a determinat pe baza curbei de calibrare concentrația c_a. Prin diferență, s-a calculat concentrația în faza organică c_0 și, respectiv, α. În tabelul 1 se dau rezultatele obținute pentru colorantul VG. În mod asemănător s-a procedat și pentru ceilalți compuși electrodici.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII SPECTROFOTOMETRICE A COEFICIENTULUI DE REPARTIȚIE A VG ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI

Solventul	Concentrația inițială a VG, M	c_a, M	c_o, M	$\alpha = c_o/c_a$
$PhNO_2$	10^{-3}	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$0{,}998 \cdot 10^{-3}$	$0{,}713 \cdot 10^{3}$
	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$	$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	$1{,}08 \cdot 10^{3}$
	$5 \cdot 10^{-3}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4{,}99 \cdot 10^{-3}$	$1{,}18 \cdot 10^{3}$
	$7 \cdot 10^{-3}$	$5{,}4 \cdot 10^{-6}$	$6{,}99 \cdot 10^{-3}$	$1{,}29 \cdot 10^{3}$
	10^{-2}	$0{,}66 \cdot 10^{-6}$	$9{,}93 \cdot 10^{-3}$	$1{,}50 \cdot 10^{3}$
$EtCl_2$	10^{-3}	$0{,}45 \cdot 10^{-5}$	$0{,}95 \cdot 10^{-3}$	$2{,}12 \cdot 10^{2}$
	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}21 \cdot 10^{-5}$	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	$2{,}07 \cdot 10^{2}$
	$5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}17 \cdot 10^{-5}$	$4{,}97 \cdot 10^{-3}$	$2{,}29 \cdot 10^{2}$
	$7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}50 \cdot 10^{-5}$	$6{,}97 \cdot 10^{-3}$	$2{,}79 \cdot 10^{2}$
	10^{-2}	$3{,}40 \cdot 10^{-5}$	$9{,}96 \cdot 10^{-3}$	$2{,}93 \cdot 10^{2}$
$EtCl_4$	10^{-3}	$7{,}80 \cdot 10^{-5}$	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$1{,}26 \cdot 10^{2}$
	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}40 \cdot 10^{-5}$	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	$1{,}77 \cdot 10^{2}$
	$5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}75 \cdot 10^{-5}$	$4{,}97 \cdot 10^{-3}$	$1{,}81 \cdot 10^{2}$
	$7 \cdot 10^{-3}$	$3{,}70 \cdot 10^{-5}$	$6{,}96 \cdot 10^{-3}$	$1{,}88 \cdot 10^{2}$
	10^{-2}	$3{,}95 \cdot 10^{-5}$	$9{,}96 \cdot 10^{-3}$	$2{,}52 \cdot 10^{2}$

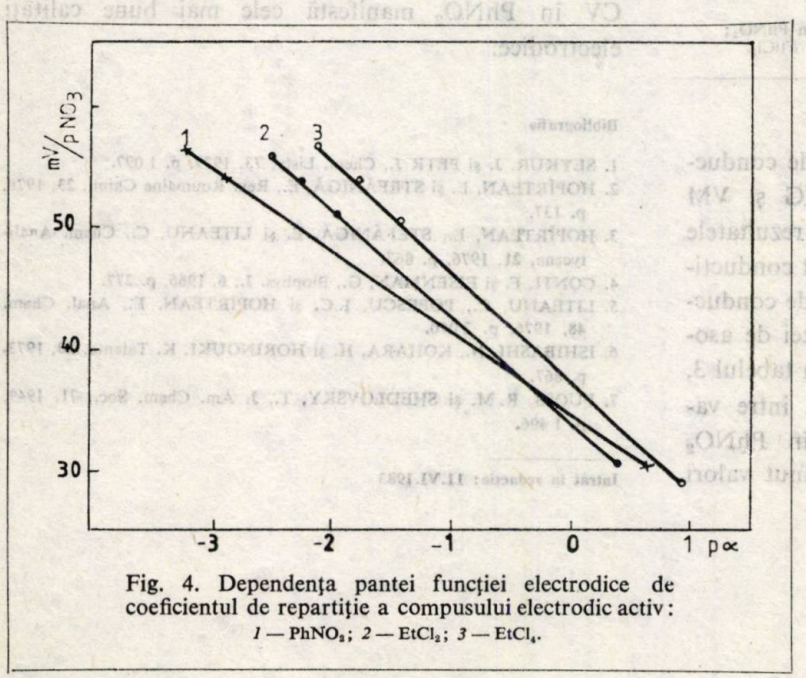


Fig. 4. Dependența pantei funcției electrodice de coeficientul de repartiție a compusului electrodic activ: *1* — $PhNO_2$; *2* — $EtCl_2$; *3* — $EtCl_4$.

Tabelul 2

COMPORTAREA ELECTRODICĂ A VG, CV, VM ȘI F ÎN DIFERIȚI SOLVENȚI, ȘI COEFICIENTUL DE REPARTIȚIE AL ACESTORA

Compusul electrodic	Solventul	Panta, mV/pNO_3	$pc_{lim.}$	Coeficientul de repartiție, α
VG	$PhNO_2$	56,8	4,87	$1{,}08 \cdot 10^{3}$
	$EtCl_2$	55,8	4,20	$2{,}07 \cdot 10^{2}$
	$EtCl_4$	56,1	3,98	$1{,}77 \cdot 10^{2}$
CV	$PhNO_2$	54,5	4,50	$1{,}15 \cdot 10^{3}$
	$EtCl_2$	53,6	3,80	$1{,}14 \cdot 10^{2}$
	$EtCl_4$	54,8	3,70	$1{,}02 \cdot 10^{2}$
VM	$PhNO_2$	54,1	3,95	$7{,}30 \cdot 10^{2}$
	$EtCl_2$	52,3	3,50	$0{,}98 \cdot 10^{2}$
	$EtCl_4$	51,0	3,20	$0{,}60 \cdot 10^{2}$
F	$PhNO_2$	30,0	2,90	0,24
	$EtCl_2$	31,0	2,80	0,21
	$EtCl_4$	28,0	2,50	0,18

Tabelul 2 cuprinde rezultatele studiului electrodic efectuat, precum și valorile coeficientului de repartiție. Rezultatele se referă la electrozii avînd membranele lichide în care concentrația compusului electrodic este $2{,}5 \cdot 10^{-3}$M. Panta funcțiilor electrodice s-a calculat prin metoda celor mai mici pătrate, iar valoarea extremă de concentrație a domeniului liniar de răspuns, $pc_{lim.} = -\log c_{lim.}$, a fost calculată prin procedeul statistic elaborat într-o lucrare anterioară [5].

În figura 4 se reprezintă dependența dintre panta funcției electrodice (mV/pNO_3) și exponentul coeficientului de repartiție, $p\alpha = -\log \alpha$. Figura 5 redă dependența dintre valoarea extremă $pc_{lim.}$ și $p\alpha$. Prin datele tabelului 2, ale fig. 4 și ale fig. 5 se confirmă rolul determinant al coeficientului de repartiție al schimbătorului de ioni lichid dintre faza apoasă și faza organică [6], în sensul că atît panta funcției de electrod, cît și valoarea extremă de concentrație a răspunsului liniar sînt favorizate de valori ridicate ale coeficientului de repartiție.

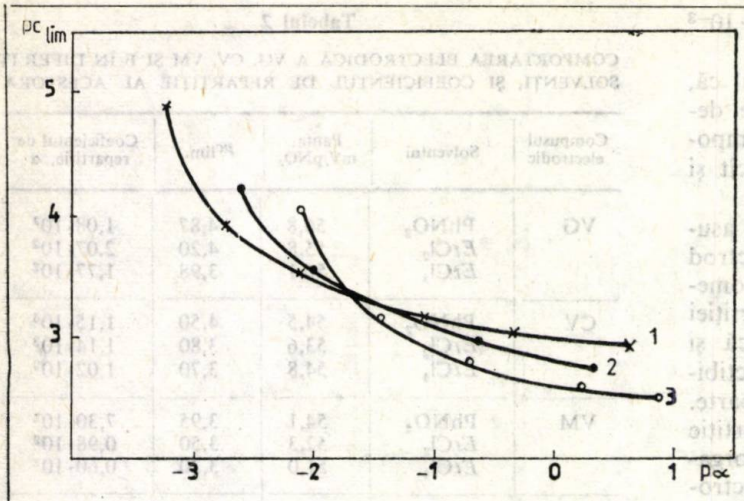


Fig. 5. Dependența valorii extreme de concentrație a răspunsului liniar de coeficientul de repartiție a compusului electrodic activ:
1 — $PhNO_2$; *2* — $EtCl_2$; *3* — $EtCl_4$.

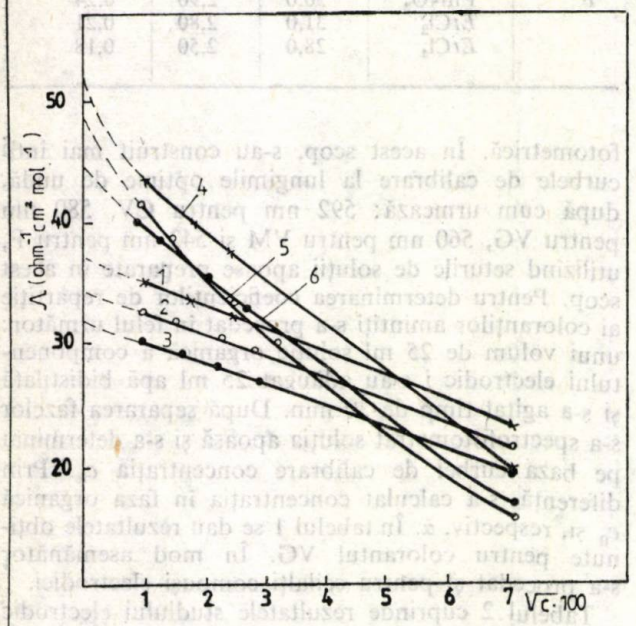


Fig. 6. Influența solventului asupra conductibilității molare a compusului electrodic:
1 — VG în $PhNO_2$; *2* — CV în $PhNO_2$; *3* — VM în $PhNO_2$; *4* — VG în $EtCl_2$; *5* — CV în $EtCl_2$; *6* — VM în $EtCl_2$.

S-au efectuat în continuare determinări de conductibilitate electrică a soluțiilor de CV, VG și VM (azotați) în $PhNO_2$ și $EtCl_2$ și s-au obținut rezultatele din figura 6. Prin extrapolare, s-a determinat conductibilitatea molară limită Λ_0. Utilizînd datele de conductibilitate, s-a calculat [7] valoarea constantei de asociere, *K*. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelul 3, din care rezultă o diferență semnificativă între valoarea constantei de asociere obținută în $PhNO_2$ și $EtCl_2$, în sensul că, în $PhNO_2$, s-au obținut valori mici ale constantei de asociere, motivate prin constanta dielectrică mai ridicată a $PhNO_2$ decît a $EtCl_2$, valori care pledează pentru o disociere pronunțată a compusului electrodic în $PhNO_2$. În dicloretan, în schimb, se constată o asociere mai pronunțată a ionilor compusului electrodic, reflectată

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRILOR CONDUCTOMETRICE

Compusul electrodic	Solvent $PhNO_2$		Solvent $EtCl_2$	
	Λ_0	K	Λ_0	K
VG	37,0	3,82	53,0	$1,28 \cdot 10^2$
CV	34,8	3,84	49,5	$1,46 \cdot 10^2$
VM	31,2	4,94	47,0	$1,48 \cdot 10^2$

de valoarea constantei de asociere. Corelînd datele din tabelele 2 și 3, se constată că parametrii funcționali ai electrodului, respectiv raportul mV/*p*-NO_3 și $pc_{lim.}$, sînt favorizați de valori mari ale coeficientului de repartiție și de valori scăzute ale constantei de asociere.

Studiul întreprins a dus la concluzia că, dintre cei patru coloranți trifenilmetanici testați, VG și CV în $PhNO_2$ manifestă cele mai bune calități electrodice.

Bibliografie

1. SEYKUR, J. și PETR J., Chem. Listy, 73, 1979, p. 1 097.
2. HOPÎRTEAN, E. și STEFĂNIGĂ, E., Rev. Roumaine Chim., 23, 1978, p. 137.
3. HOPÎRTEAN, E., STEFĂNIGĂ, E. și LITEANU, C., Chem. Analityczna, 21, 1976, p. 867.
4. CONTI, F. și EISENMAN, G., Biophys. J., 6, 1966, p. 277.
5. LITEANU, C., POPESCU, I. C. și HOPÎRTEAN, E., Anal. Chem. 48, 1976, p. 2 010.
6. ISHIBASHI, N., KOHARA, H. și HORINOUKI, K. Talanta, 20, 1973, p. 867.
7. FUOSS, R. M. și SHEDLOVSKY, T., J. Am. Chem. Soc., 71, 1949, p. 1 496.

Intrat în redacție: 11.VI.1983

ION TĂNASE
IULIANA VARTIRES
NICOLAE D. TOTIR
CONSTANTIN LUCA

Studiul posibilităţilor de determinare a taliului (I) prin polarografie în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă

C.Z.: 546.683.1 : 543.257.1

S-a elaborat o metodă pentru determinarea urmelor de taliu (I) din reactivii de înaltă puritate în domeniul de concentraţii 10^{-6}—10^{-7} M, utilizînd polarografia în curent alternativ sinusoidal. Metoda permite dozarea taliului cu o bună precizie, chiar în prezenţa plumbului şi a staniului.

A new method for determining the thallium (I) from high purity chemicals in the concentration range 10^{-7}—10^{-6} M by using alternative current polarography has been established. The method allows thallium determination, with a good precision, even in the presence of lead and tin.

Был разработан метод определения следов таллия (1) в реактивных высокой чистоты в интервале концентраций 10^{-6}—10^{-7}, М используя полярографию в переменном синусоидальном токе. Метод позволяет дозирование таллия с хорошей точностью даже в присутствии свинца и олова.

Deşi reducerea ionului Tl^+ pe electrodul picurător de mercur decurge reversibil (producînd unde polarografice în curent continuu bine definite practic în toţi electroliţii indiferenţi utilizaţi în mod obişnuit [1, 2],) în literatura de specialitate există relativ puţine indicaţii privind dozarea microcantităţilor de taliu (I) folosind metodele polarografice în curent alternativ, care să permită atingerea unei limite de detecţie convenabile. Totuşi, utilizînd polarografia în curent alternativ cu undă pătrată, Sturrock şi Carter [3] au indicat posibilitatea determinării taliului în domeniul de concentraţii de 10^{-7} mol.dm^{-3} Bond şi colaboratorii [4] au folosit polarografia în curent alternativ sinusoidal pentru determinarea taliului (I) din acid fluorhidric, în domeniul de concentraţii de 10^{-6} mol.dm^{-3}.

În această lucrare se studiază posibilităţile de determinare a urmelor de taliu (I) din reactivi de înaltă puritate, precum şi stabilirea condiţiilor optime ale acestor determinări, folosind polarografia în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă. Astfel, se urmăreşte modul în care parametrii de bază ai acestei metode influenţează determinarea cantitativă a taliului, în sensul creşterii sensibilităţii şi selectivităţii metodei, luîndu-se în consideraţie şi mecanismul procesului de electrod al reducerii ionului Tl^+ pe electrodul picurător de mercur.

Dr. chim. ION TĂNASE şi prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. IULIANA VARTIREŞ şi dr. chim. NICOLAE D. TOTIR, ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică.

Partea experimentală

Măsurătorile polarografice în curent alternativ sinusoidal, cît şi cele în curent continuu au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic Tacussel PRG 3, utilizînd o celulă cu trei electrozi prevăzută cu manta de termostatare. Electrodul picurător de mercur a fost confecţionat dintr-o capilară cu: $m = 5{,}55$ mg.s^{-1} şi $t = 2{,}08$, la $-0{,}50$ V, faţă de electrodul de calomel saturat în KCl 0,1 mol.dm^{-3}, pentru o înălţime a coloanei de mercur $h = 67$ cm.

Toate substanţele utilizate au fost de înaltă puritate sau de tip p.a., iar apa folosită pentru prepararea soluţiilor şi clătirea sticlăriei de lucru a fost tetradistilată, ultima distilare fiind efectuată într-o instalaţie din cuarţ.

Măsurătorile polarografice au fost efectuate în condiţii strict controlate de temperatură la $25 \pm 0{,}1$°C. Toate soluţiile supuse măsurătorilor polarografice, au fost dezaerate, în prealabil, prin barbotarea unui curent de argon purificat, timp de 10 min.

Rezultate şi discuţii

Elaborarea unei metode de dozare a urmelor de taliu (I) pe cale electrochimică, care să coboare limita de sensibilitate sub 10^{-6} mol.dm^{-3}, necesită, înainte de toate, un studiu aprofundat, asupra cineticii de reducere a ionului Tl^+ pe electrodul picurător de mercur, în diferiţi electroliţi indiferenţi, în mediu apos.

Ionul Tl^+ prezintă o solubilitate foarte ridicată în mercur (42,8%), deci tendinţă puternică de a forma amalgame, ceea ce reprezintă un mare avantaj pentru utilizarea electrozilor de mercur în vederea determinării urmelor de taliu. Datele existente în

Tabelul 1

CARACTERISTICILE CINETICE ALE REDUCERII IONULUI Tl^+ PE ELECTRODUL PICURĂTOR DE MERCUR (t = 25°C, ΔE = 5 mV, υ = 50 Hz, $\varnothing$ = 0)

Nr. crt.	Electrolitul indiferent	Polarografie în curent continuu				Polarografie în curent alternativ			
		$E_{1/2}$, V(ESC)	panta, mV	αn,	coef. de temperatură	E_p, V(ESC)	$b_{1/2}$, mV	panta, mV	coef. de temperatură
1	LiCl	−0,442	60	0,985	1,98	−0,443	91	119	0,21
2	NaCl	−0,448	60	0,985	2,04	−0,448	92	118	0,21
3	KCl	−0,464	59	1,000	1,03	−0,464	91	122	0,21
4	RbCl	−0,456	59,5	0,994	1,46	−0,466	92	126	0,21
5	CsCl	−0,463	60	0,985	1,89	−0,463	91	119	0,21
6	NH_4Cl	−0,438	64	0,924	1,17	−0,432	90	132	0,63
7	$CaCl_2$	−0,455	63	0,938	1,76	−0,456	92	123	0,49
8	$LiClO_4$	−0,451	67	0,882	1,40	−0,457	90	131	0,49
9	$NaClO_4$	−0,442	64	0,924	4,75	−0,455	95	131	0,20
10	$KClO_4$	−0,543	69	0,857	1,95	−0,552	105	136	0,54
11	$LiNO_3$	−0,430	62	0,953	1,89	−0,432	90	121	0,21
12	$NaNO_3$	−0,432	60	0,985	1,75	−0,429	90	120	0,43
13	KNO_3	−0,462	66	0,896	2,64	−0,470	90	120	0,26
14	$RbNO_3$	−0,464	62	0,953	1,89	−0,466	91	124	0,21
15	$CsNO_3$	−0,467	63	0,933	1,92	−0,469	91	125	0,21
16	NH_4NO_3	−0,467	63	0,933	1,68	−0,467	92	117	0,63
17	$KClO_3$	−0,683	66	0,896	1,56	−0,700	105	126	0,77
18	$Ca(NO_3)_2$	−0,428	61	0,969	1,30	−0,436	94	121	0,63
19	$Ba(NO_3)_2$	−0,443	61	0,969	2,32	−0,443	92	112	0,45
20	Li_2SO_4	−0,443	61	0,969	2,15	−0,444	91	121	0,72
21	Na_2SO_4	−0,447	60	0,985	1,23	−0,446	91	120	0,72
22	K_2SO_4	−0,440	60	0,985	1,70	−0,440	90	116	0,59
23	$(NH_4)_2SO_4$	−0,448	60	0,985	0,95	−0,449	90	118	0,47
24	$NaHSO_4$	−0,456	62	0,953	1,20	−0,460	95	125	0,68
25	Na_2SO_3	−0,457	60	0,985	1,23	−0,450	90	110	1,01
26	NaH_2PO_4	−0,440	64	0,924	2,19	−0,448	93	122	0,58
27	Na_2HPO_4	−0,456	62	0,953	1,20	−0,460	95	125	0,68
28	CH_3COONa	−0,535	70	0,844	1,88	−0,547	105	128	0,50
29	K-Oxalat	−0,442	62	0,953	1,88	−0,443	92	116	0,47
30	K-Citrat	−0,442	59,5	0,994	0,30	−0,448	92	116	0,28
31	K, Na-tartrat	−0,782	68	0,869	2,26	−0,798	105	132	0,63
32	NaSCN	−0,453	60	0,985	1,19	−0,470	98	121	−0,44
33	KSCN	−0,465	59	1,000	0,72	−0,480	105	126	−0,65
34	NH_4SCN	−0,465	60	0,985	1,73	−0,486	100	120	−0,45
35	Li_2CO_3	−0,449	59,5	0,994	1,00	−0,452	85	100	0,65
36	Na_2CO_3	−0,473	60	0,985	1,62	−0,464	90	116	0,13
37	K_2CO_3	−0,471	59,5	0,994	0,87	−0,473	92	118	0,37
38	LiOH	−0,484	64	0,924	2,04	−0,472	95	126	0,88
39	NaOH	−0,471	61	0,969	0,31	−0,473	92	117	0,76
40	KOH	−0,470	61	0,969	0,36	−0,476	90	123	0,57
41	NH_4OH	−0,442	63	0,938	0,65	−0,442	107	122	1,15
42	NaBr	−0,563	—	—	2,21	−0,531	75	98	0,63
43	NH_4Br	−0,582	—	—	2,35	−0,597	50	52	0,57
44	$(CH_4)NOH$ 5%	−0,467	61	0,968	2,35	−0,469	85	111	0,85
45	Borax	−0,457	59,5	0,994	0,38	−0,458	90	108	0,52
46	HCl	−0,551	63	0,938	0,97	−0,580	100	125	0,44
47	HNO_3	−0,444	61	0,969	0,97	−0,450	97	110	0,48
48	H_2SO_4	−0,468	70	0,844	3,12	−0,472	92	114	0,50
49	$HClO_4$	−0,677	59,5	0,994	2,08	−0,681	82	101	0,41
50	CH_3COOH	−0,466	66	0,896	1,48	−0,460	115	118	3,01
51	Acid citric	−0,483	66	0,896	1,33	−0,485	105	134	0,48
52	Acid oxalic	−0,448	59,5	0,994	0,96	−0,450	98	115	0,11
53	Acid tartric	−0,551	61	0,969	1,36	−0,553	92	116	0,41
54	Acid mandelic	−0,505	63	0,938	1,83	−0,505	102	123	0,51
55	$Na_2S_2O_3$	−0,503	72	0,821	1,95	−0,501	80	94	0,57
56	H_3PO_4	−0,459	62	0,953	1,57	−0,458	98	126	0,82

literatură indică valori ale constantei de viteză a procesului de electrod mai mari decît 0,1 $cm.s^{-1}$, pentru reacția de reducere a Tl^+ pe mercur [5], ceea ce indică un proces de reducere reversibil în cazul polarografiei în curent continuu.

Nivelul foarte scăzut al urmelor de taliu din reactivii de înaltă puritate a impus să se apeleze la folosirea polarografiei în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă. Utilizarea acestei tehnici a impus să se studieze procesul de electrod al ionului Tl^+ în condițiile acestei metode. Reversibilitatea unui proces de electrod în polarografia în curent alternativ sinusoidal trebuie definită mult mai riguros, deoarece frecvența tensiunii alternative suprapuse joacă un rol important în acest sens, putînd face ca un proces de electrod reversibil la o anumită frecvență să devină ireversibil la altă frecvență.

Pentru stabilirea condițiilor optime determinării urmelor de taliu prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, s-a efectuat, mai întîi, un studiu al redu-

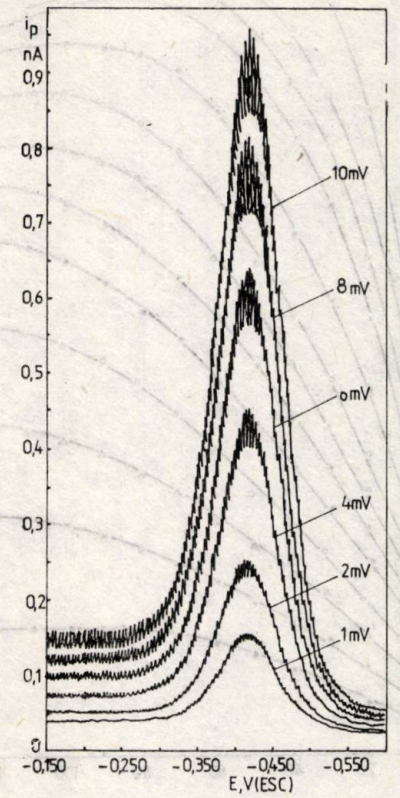


Fig. 1. Variaţia curentului faradaic şi a curentului capacitiv în funcţie de amplitudinea tensiunii alternative suprapuse, ΔE, la reducerea Tl^+ în LiCl+ 0,1 mol·dm^{-3}. $\nu = 50$ Hz, $\varnothing = 0°$, $C_{Tl} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3}, viteza de baleiaj = 300 mV·min^{-1}

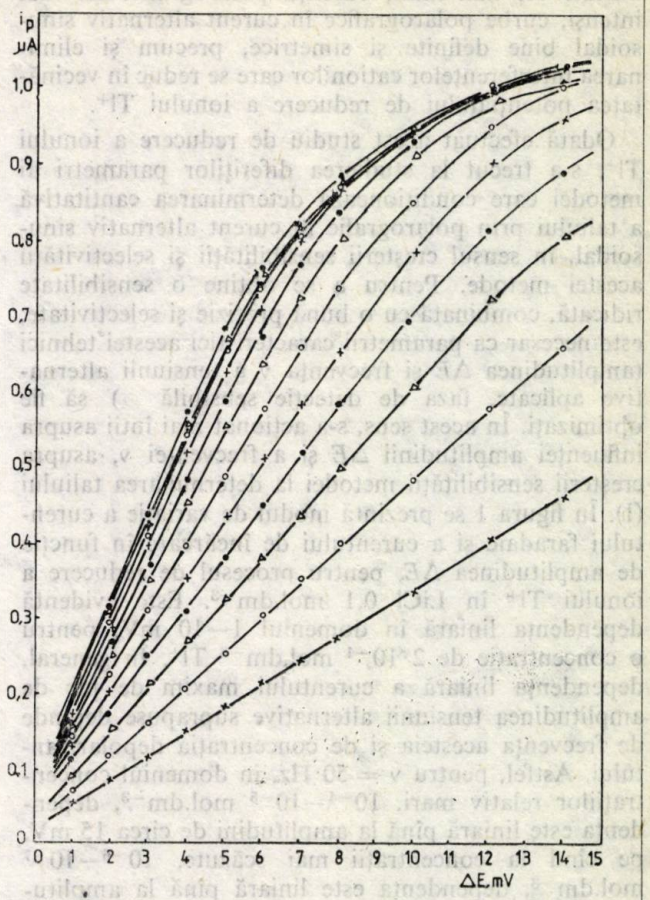


Fig. 2. Variaţia curentului maxim de pic în funcţie de amplitudinea ΔE, la diferite frecvenţe, pentru procesul de electrod al ionului Tl^+ în LiCl 0,1 mol·dm^{-3} $\varnothing = 0°$, $C_{Tl} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3}

cerii ionului Tl^+ pe electrodul picurător de mercur într-un mare număr de electroliţi indiferenţi în mediu apos, realizîndu-se în paralel măsurători polarografice în curent alternativ sinusoidal şi în curent continuu, în aceleaşi condiţii de lucru.

Rezultatele măsurătorilor efectuate prin cele două tehnici polarografice sînt prezentate în tabelul 1.

Acest studiu a permis determinarea potenţialelor de pic E_p, respectiv, a potenţialelor de semiundă $E_{1/2}$, a lărgimii picurilor la semiînălţime $b_{1/2}$, a pantelor curbelor de analiză logaritmică pentru polarogramele în curent continuu şi pentru cele în curent alternativ sinusoidal, precum şi a coeficientului transferului de sarcină, α.

În toţi electroliţii indiferenţi testaţi, curbele polarografice în curent continuu cît şi cele în curent alternativ sinusoidal sînt foarte bine definite şi simetrice.

Dacă pentru aprecierea gradului de reversibilitate a procesului de electrod studiat sînt luate în consideraţie valorile lărgimii picurilor la semiînălţime, se poate observa că pentru marea majoritate a electroliţilor indiferenţi testaţi acestea sînt identice sau foarte apropiate de valoarea teoretică, $b_{1/2} = 90$ mV.

Pentru determinarea potenţialelor de semiundă, a potenţialelor de pic şi a coeficienţilor transferului de sarcină, s-a efectuat analiza logaritmică a polarogramelor în curent continuu cît şi în curent alternativ sinusoidal obţinute la reducerea ionului Tl^+. Pentru toţi electroliţii indiferenţi testaţi reprezentările grafice $\log (i/i_d - i) = f(E)$ pentru polarogramele în curent continuu, şi, respectiv $\log [(i_p/i)^{1/2} \pm ((i_p - i)/i)^{1/2}] = f(E)$, sînt liniare, iar pantele acestora sînt foarte apropiate de valorile teoretice: 0,059 V şi, respectiv, 0,120 V, pentru majoritatea acestor electroliţi, ceea ce indică o reacţie reversibilă a ionului Tl^+ pe electrodul de mercur. Au fost calculaţi, de asemenea, coeficienţii de temperatură ai curenţilor polarografici obţinuţi pentru procesul de electrod al ionului Tl^+ prin cele două metode polarografice şi se poate constata că valorile acestora corespund unui proces reversibil de electrod. Din tabelul 1 rezultă că potenţialul de pic E_p, respectiv potenţialul de semiundă $E_{1/2}$, pentru reducerea ionului Tl^+, în majoritatea electroliţilor indiferenţi testaţi, sînt plasate în domeniul de potenţial cuprins între $-0{,}400$ şi $-0{,}500$ V, faţă de electrodul de calomel saturat.

Rezultatele obţinute ca urmare a acestui studiu, efectuat pentru reacţia de reducere a ionului Tl^+ pe electrodul picurător de mercur, permit alegerea electrolitului indiferent cel mai potrivit, care este capabil să asigure acestei reacţii gradul de reversi-

bilitate cel mai înalt, curenţii polarografici cei mai intenşi, curbe polarografice în curent alternativ sinusoidal bine definite şi simetrice, precum şi eliminarea interferenţelor cationilor care se reduc în vecinătatea potenţialului de reducere a ionului Tl^+.

Odată efectuat acest studiu de reducere a ionului Tl^+, s-a trecut la studierea diferiţilor parametri ai metodei care condiţionează determinarea cantitativă a taliului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, în sensul creşterii sensibilităţii şi selectivităţii acestei metode. Pentru a se obţine o sensibilitate ridicată, combinată cu o bună precizie şi selectivitate, este necesar ca parametrii caracteristici acestei tehnici (amplitudinea ΔE şi frecvenţa ν a tensiunii alternative aplicate, faza de detecţie sensibilă $\varnothing$) să fie optimizaţi. În acest sens, s-a acţionat mai întîi asupra influenţei amplitudinii ΔE şi a frecvenţei ν, asupra creşterii sensibilităţii metodei la determinarea taliului (I). În figura 1 se prezintă modul de variaţie a curentului faradaic şi a curentului de încărcare în funcţie de amplitudinea ΔE, pentru procesul de reducere a ionului Tl^+ în LiCl 0,1 mol.dm^{-3}. Este evidentă dependenţa liniară în domeniul 1—10 mV, pentru o concentraţie de $2 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3} Tl^+. În general, dependenţa liniară a curentului maxim de pic de amplitudinea tensiunii alternative suprapuse depinde de frecvenţa acesteia şi de concentraţia depolarizantului. Astfel, pentru $\nu = 50$ Hz, în domeniul concentraţiilor relativ mari, 10^{-4}—10^{-5} mol.dm^{-3}, dependenţa este liniară pînă la amplitudini de circa 15 mV, pe cînd la concentraţii mai scăzute, 10^{-6}—10^{-7} mol.dm^{-3}, dependenţa este liniară pînă la amplitudini de 25—30 mV. În figura 2 este prezentată dependenţa curentului maxim de pic, i_p, în funcţie de ΔE pentru procesul de reducere a ionului Tl^+ în LiCl 0,1 mol.dm^{-3}, la diferite frecvenţe ale tensiunii alternative suprapuse. Este evident faptul că, pentru o concentraţie de 2.10^{-4} mol.dm^{-3}, există o dependenţă liniară între curentul maxim de pic şi ΔE, atunci cînd se lucrează la frecvenţe mai mici decît 100 Hz. În figura 3 se prezintă modul de variaţie a lui i_p în funcţie de frecvenţa tensiunii alternative aplicate la diferite amplitudini ale acesteia. Din această figură, reiese că dependenţa curentului maxim de pic de frecvenţa tensiunii alternative suprapuse este liniară pînă în jurul valorii de 60 Hz, la toate amplitudinile tensiunii alternative suprapuse. În acest fel, se poate afirma că, pentru aplicaţii analitice, condiţiile cele mai favorabile la utilizarea polarografiei în curent alternativ sinusoidal, pentru un proces reversibil de electrod de tipul celui prezentat de ionul Tl^+, sînt atinse atunci cînd sînt folosite frecvenţe în jur de 50—60 Hz şi ΔE cuprins între 5 şi 10 mV.

Rolul unghiului fazei de detecţie în polarografia în curent alternativ a fost prezentat într-o lucrare anterioară [6]. În figura 4 sînt prezentate polarogramele în curent sinosoidal corespunzătoare procesului de electrod al ionului Tl^+ la diferite valori ale unghiului fazei de detecţie, în LiCl 0,1 mol.dm^{-3}, ca electrolit indiferent. Este evidentă influenţa fazei de detecţie, în primul rînd, asupra mărimii componentelor faradaică şi capacitivă ale curentului înregistrat, cît şi asupra formei, bunei definiri şi simetriei polarogramelor în curent alternativ înregistrate. Se poate

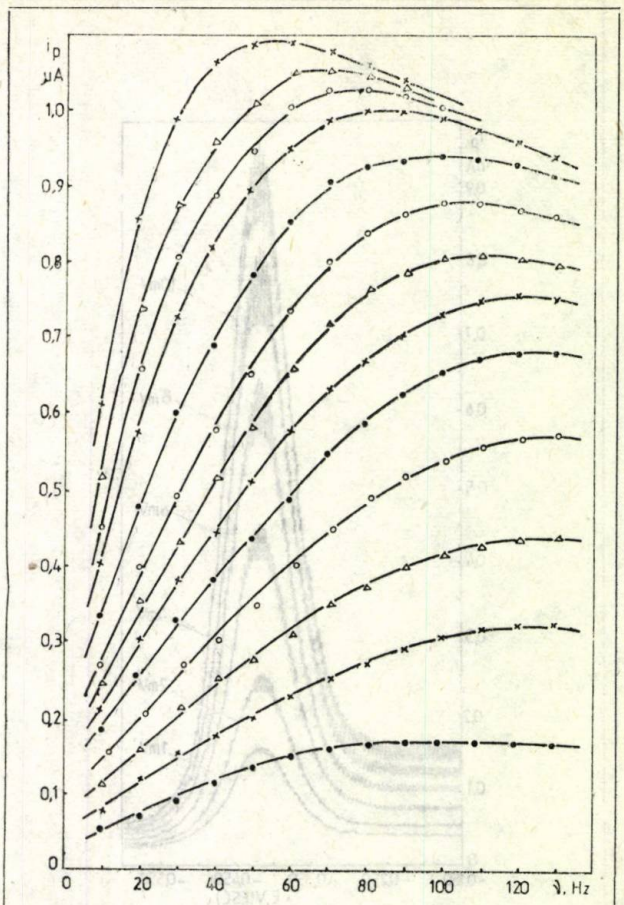


Fig. 3. Variaţia curentului maxim de pic în funcţie de frecvenţa tensiunii alternative suprapuse, la diferite amplitudini ale acesteia pentru procesul de reducere al ionului Tl^+ în LiCl 0,1 mol.dm^{-3}. $\varnothing = 0°$, $C_{Tl} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3}.

observa că valoarea componentei faradaice este maximă şi polarograma este simetrică atunci cînd $\varnothing = 0$.

Cunoscîndu-se modul de acţiune a parametrilor de bază ai metodei, s-a trecut la analiza dependenţei curentului maxim de pic de concentraţia depolarizantului. Cum, însă, concentraţia depolarizantului nu este singurul parametru de care depinde curentul maxim de pic, pentru întocmirea graficelor de etalonare a fost necesar să se aibă în vedere modul de acţiune a parametrilor metodei pentru fiecare domeniu de concentraţii studiat, astfel încît să fie păstrată dependenţa liniară dintre curentul maxim de pic şi concentraţie. Din acest motiv, dar şi avînd în vedere faptul că taliul se reduce reversibil în majoritatea electroliţilor indiferenţi, pentru determinarea sa prin polarografie în curent alternativ sinusoidal, au fost aleşi drept electroliţi indiferenţi: LiCl 0,1 mol.dm^{-3}, $NaNO_3$ 0,1 mol.dm^{-3}, $HClO_4$ 0,1 mol.dm^{-3}, LiOH 0,1 mol.dm^{-3}, NaOH 0,1 mol.dm^{-3}, KOH 01, mol.dm^{-3}, deci care să acopere un domeniu mare de pH. În figurile 5, 6, şi 7 sînt prezentate polarogramele în curent alternativ sinusoidal, înregistrate pentru diferite concentraţii de Tl în domeniul de concentraţii de 10^{-7} mol.dm^{-3}, atunci cînd sînt utilizaţi drept electroliţi indiferenţi NaOH (fig. 5), KOH (fig. 6), şi H_2SO_4 (fig. 7). În figura 8 sînt prezentate graficele

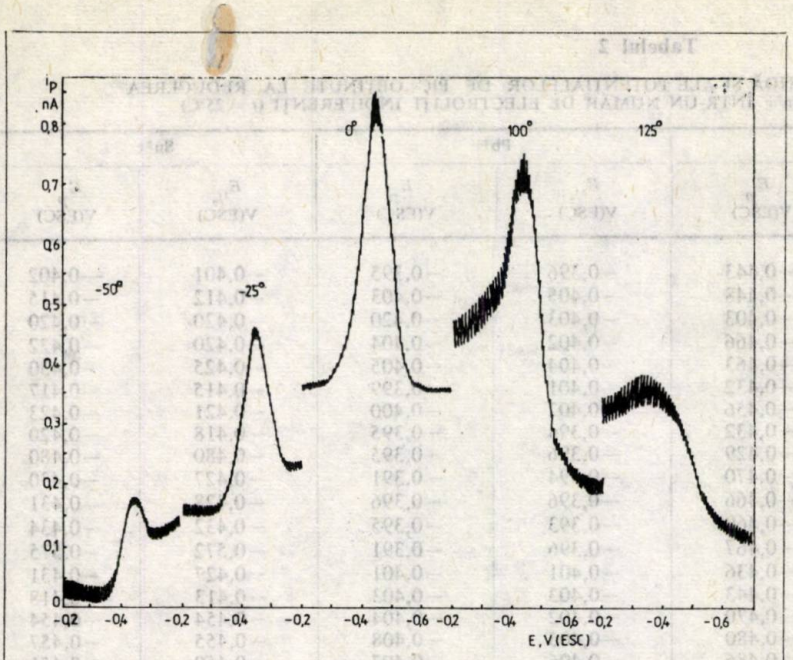


Fig. 4. Influenţa fazei de detecţie asupra curentului maxim de pic corespunzător reducerii ionului Tl^+ $\Delta E = 5$ mV, $\nu = 50$ Hz, $C_{Tl} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3}

de pic de concentraţia ionului Tl^+ din soluţie, pentru domeniile de concentraţii 10^{-6} şi 10^{-7} mol.dm^{-3}, lucru care permite să se afirme că polarografia în curent alternativ sinusoidal poate fi aplicată cu foarte bune rezultate pentru dozarea taliului în domeniile de concentraţii discutate.

În privinţa limitei de sensibilitate se poate arăta că metoda este mai sensibilă în mediu bazic. Astfel, în mediu de LiOH NaOH, KOH 0,1 mol.dm^{-3}, limita de sensibilitate a fost stabilită la 5.10^{-8} mol.dm^{-3}, în timp ce în mediu neutru ($LiClO_4$ sau $NaNO_3$ 0,1 mol.dm^{-3}) şi în mediu acid (HCl şi H_2SO_4 0,1 mol.dm^{-3}) aceasta a fost stabilită a fi $1 \cdot 10^{-7}$ mol. dm^{-3}.

Din cele prezentate rezultă că polarografia în curent alternativ sinusoidal cu fază sensibilă poate fi utilizată cu succes pentru dozarea microcantităţilor de taliu din reactivi de uz electronic, limita de sensibilitate a metodei fiind

de etalonare pentru determinarea taliului în domeniul de concentraţii de 10^{-6} mol. dm^{-3}, iar în figurile 9 şi 10 sînt prezentate graficele de etalonare pentru domeniul de 10^{-7} mol.dm^{-3}. Din figurile 5, 6, 7 cît şi din graficele de etalonare întocmite (fig. 8, 9, 10) este evidentă dependenţa liniară a curentului maxim mult mai coborîtă decît nivelul concentraţiei impurităţilor de taliu admise în aceşti reactivi.

O problemă deosebit de importantă în elaborarea unei metode de dozare a taliului pe cale electrochimică din reactivi de înaltă puritate o constituie înlăturarea interferenţelor cationilor care se reduc

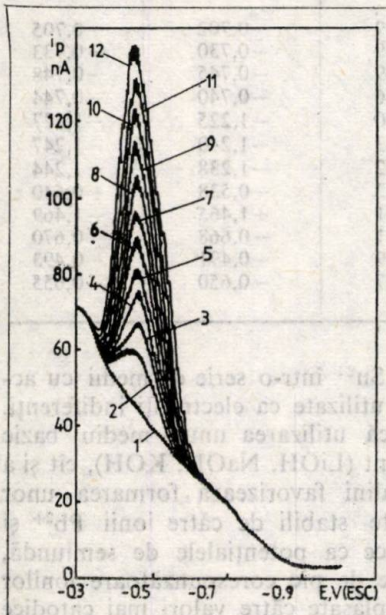


Fig. 5. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal obţinute la determinarea taliului în domeniul de concentraţii 10^{-7}mol.dm^{-3} în NaOH 0,1 mol.dm^{-3} ca electrolit indiferent:

1 — Fond NaOH 0,1 mol.dm^{-3}; *2* — $1{,}94 \cdot 10^{-7}$; *3* — 2,88 10^{-7}; *4* — $3{,}80 \cdot 10^{-7}$; *5* — $4{,}71 \cdot 10^{-7}$; *6* — $5{,}60 \cdot 10^{-7}$; *7* — $6{,}47 \cdot 10^{-7}$; *8* — $7{,}33 \cdot 10^{-7}$; *9* — $9{,}09 \cdot 10^{-7}$; *10* — $9{,}90 \cdot 10^{-7}$; *11* — $10{,}71 \cdot 10^{-7}$ mol.dm^{-3}; *12* — $11{,}50 \cdot 10^{-7}$ mol. dm^{-3} Tl.

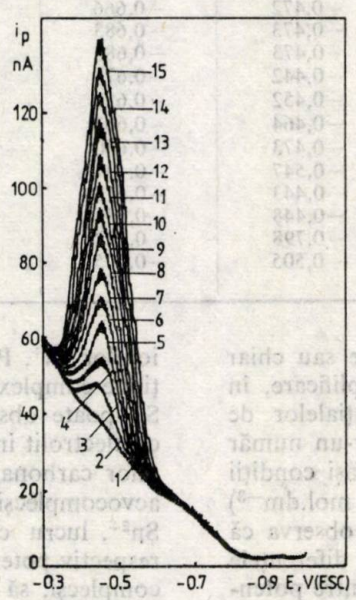


Fig. 6. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal obţinute la determinarea taliului în domeniul de concentraţii 10^{-7} mol.dm^{-3} în KOH 0,1 mol.dm^{-3} ca electrolit indiferent:

1 — Fond KOH 0,1 mol.dm^{-3}; *2* — $0{,}98 \cdot 10^{-7}$; *3* — $1{,}94 \cdot 10^{-7}$; *4* — $2{,}88 \cdot 10^{-7}$; *5* — $3{,}80 \cdot 10^{-7}$; *6* — $4{,}71 \cdot 10^{-7}$; *7* — $5{,}60 \cdot 10^{-7}$; *8* — $6{,}47 \cdot 10^{-7}$; *9* — $7{,}33 \cdot 10^{-7}$; *10* — $8{,}10 \cdot 10^{-7}$; 11 — $9{,}09 \cdot 10^{-7}$; *12* — $9{,}90 \cdot 10^{-7}$; *13* — $10{,}7 \cdot 10^{-7}$; *14* — $11{,}5 \cdot 10^{-7}$; *15* — $12{,}28 \cdot 10^{-7}$ Tlx mol.dm^{-3}

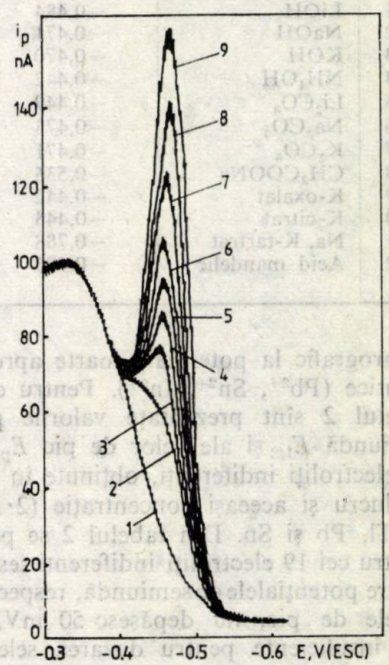


Fig. 7. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal obţinute la determinarea taliului în domeniul 10^{-7} mol. dm^{-3} în H_2SO_4 0,1 mol. dm.$^{-3}$ ca electrolit indiferent:

1 — Fond H_2SO_4 0,1 mol.dm^{-3}.; *2*—$1{,}45 \cdot 10^{-7}$; *3* — $2{,}38 \cdot 10^{-7}$; *4* — $3{,}27 \cdot 10^{-7}$; *5* — 4,12 10^{-7}; *6* — 5,02 10^{-7}; *7* — $6{,}14 \cdot 10^{-7}$; *8* — $6{,}89 \cdot 10^{-7}$; *9* — $7{,}62 \cdot 10^{-7}$ mol.dm^{-3} Tl+.

Tabelul 2

VALORILE POTENȚIALELOR DE SEMIUNDĂ ȘI ALE POTENȚIALELOR DE PIC OBȚINUTE LA REDUCEREA POLAROGRAFICĂ A Tl^+, Pb^{2+} și Sn^{2+} ÎNTR-UN NUMĂR DE ELECTROLIȚI INDIFERENȚI ($t = 25°C$)

Nr. crt.	Electrolitul indiferent	Tl^+		Pb^{2+}		Sn^{2+}	
		$E_{1/2}$ V(ESC)	E_p V(ESC)	$E_{1/2}$ V(ESC)	E_p V(ESC)	$E_{1/2}$ V(ESC)	E_p V(ESC)
1	LiCl	−0,442	−0,443	−0,396	−0,395	−0,401	−0,402
2	NaCl	−0,448	−0,448	−0,405	−0,403	−0,412	−0,415
3	KCl	−0,464	−0,403	−0,403	−0,420	−0,420	−0,420
4	RbCl	−0,456	−0,466	−0,402	−0,404	−0,420	−0,422
5	CsCl	−0,463	−0,463	−0,404	−0,405	−0,425	−0,430
6	NH_4Cl	−0,438	−0,432	−0,401	−0,399	−0,415	−0,417
7	$CaCl_2$	−0,455	−0,456	−0,402	−0,400	−0,421	−0,423
8	$LiNO_3$	−0,430	−0,432	−0,394	−0,395	−0,418	−0,420
9	$NaNO_3$	−0,432	−0,429	−0,396	−0,395	−0,480	−0,480
10	KNO_3	−0,462	−0,470	−0,394	−0,391	−0,427	−0,430
11	$RbNO_3$	−0,464	−0,466	−0,396	−0,396	−0,428	−0,431
12	$CsNO_3$	−0,467	−0,469	−0,393	−0,395	−0,432	−0,434
13	NH_4NO_3	−0,467	−0,467	−0,396	−0,391	−0,572	−0,575
14	$Ca(NO_3)_2$	−0,428	−0,436	−0,401	−0,401	−0,427	−0,431
15	$Ba(NO_3)_2$	−0,443	−0,443	−0,403	−0,403	−0,413	−0,418
16	NaSCN	−0,453	−0,470	−0,402	−0,404	−0,454	−0,454
17	KSCN	−0,465	−0,480	−0,405	−0,408	−0,455	−0,457
18	NH_4SCN	−0,465	−0,486	−0,406	−0,407	−0,450	−0,451
19	HNO_3	−0,444	−0,450	−0,434	−0,434	−0,421	−0,425

Tabelul 3

VALORILE POTENȚIALELOR DE SEMIUNDĂ ȘI ALE POTENȚIALELOR DE PIC OBȚINUTE LA REDUCEREA POLAROGRAFICĂ A Tl^+, Pb^{2+}, și Sn^{2+} ÎNTR-O SERIE DE MEDII CU ACȚIUNE COMPLEXANTĂ, UTILIZATE CA ELECTROLIȚI INDIFERENȚI ($t = 25°C$)

Nr. crt.	Electrolitul indiferent	Tl^+		Pb^{2+}		Sn^{2+}	
		$E_{1/2}$ V(ESC)	E_p V(ESC)	$E_{1/2}$ V(ESC)	E_p V(ESC)	$E_{1/2}$ V(ESC)	E_p V(ESC)
1	LiOH	−0,484	−0,472	−0,666	−0,669	−0,702	−0,705
2	NaOH	−0,471	−0,473	−0,683	−0,669	−0,730	−0,733
3	KOH	−0,470	−0,473	−0,683	−0,669	−0,745	−0,748
4	NH_4OH	−0,442	−0,442	−0,676	−0,676	−0,740	−0,744
5	Li_2CO_3	−0,449	−0,452	−0,658	−0,660	−1,225	−1,227
6	Na_2CO_3	−0,473	−0,464	−0,662	−0,663	−1,240	−1,247
7	K_2CO_3	−0,471	−0,473	−0,660	−0,662	−1,238	−1,244
8	CH_3COONa	−0,535	−0,547	−0,434	−0,432	−0,538	−0,540
9	K-oxalat	−0,442	−0,443	−0,513	−0,511	−1,465	−1,469
10	K-citrat	−0,443	−0,448	−0,536	−0,541	−0,668	−0,670
11	Na, K-tartrat	−0,788	−0,798	−0,827	−0,829	−0,491	−0,493
12	Acid mandelic	−0,505	−0,505	−0,605	−0,607	−0,650	−0,655

polarografic la potențiale foarte apropiate sau chiar identice (Pb^{2+}, Sn^{2+}, In^{3+}). Pentru exemplificare, în tabelul 2 sînt prezentate valorile potențialelor de semiundă $E_{1/2}$ și ale celor de pic E_p, într-un număr de electroliți indiferenți, obținute în aceleași condiții de lucru și aceeași concentrație ($2 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3}) de Tl, Pb și Sn. Din tabelul 2 se poate observa că pentru cei 19 electroliți indiferenți testați, diferențele dintre potențialele de semiundă, respectiv, între potențialele de pic, nu depășesc 50 mV, diferențe care sînt insuficiente pentru dozarea selectivă a taliului. Totuși, proprietatea deosebită a ionului Tl^+ de a prezenta o slabă tendință de a forma complecși face ca potențialul său de pic să se modifice foarte puțin de la un electrolit la altul, spre deosebire de Pb^{2+} și Sn^{2+}, lucru care permite eliminarea cu succes a interferențelor produse de Pb și Sn la dozarea taliului (I). În tabelul 3 sînt prezentate valorile potențialelor de semiundă și a celor de pic obținute la reducerea ionilor Tl^+, Pb^{2+} și Sn^{2+} într-o serie de medii cu acțiune complexantă, utilizate ca electroliți indiferenți. Se poate observa că utilizarea unui mediu bazic ca electrolit indiferent (LiOH, NaOH, KOH), cît și a unor carbonați alcalini favorizează formarea unor acvocomplecși foarte stabili de către ionii Pb^{2+} și Sn^{2+}, lucru care face ca potențialele de semiundă, respectiv potențialele de pic corespunzătoare ionilor complecși, să fie deplasate către valori mai catodice cu peste 200 mV, față de potențialele de semiundă corespunzătoare ionului Tl^+, care se modifică foarte puțin. De asemenea, în alte medii complexante (acetat, oxalat, citrat, tartat și acid mandelic) se realizează o diferențiere a potențialelor de pic cu valori în jur de 100 mV sau chiar mai ridicate. Deplasarea potențialului de pic pentru Pb^{2+} și Sn^{2+} datorită acțiunii complexante a mediilor enumerate permite dozarea selectivă a taliului, utilizînd drept electroliți indiferenți aceste medii. În figura 11 sînt prezentate

polarogramele în curent continuu (*1*) şi în curent alternativ sinusoidal (*2*) pentru $2 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3} Tl^+ şi $2 \cdot 10^{-4}$ mol.dm^{-3} obţinute în NaOH 0,1 mol.dm^{-3} ca electrolit indiferent. Este evidentă foarte buna separare şi definire a undelor de reducere în curent continuu, dar, mai ales, a picurilor obţinute în curent alternativ sinusoidal, diferenţa dintre potenţialele de pic fiind de aproximativ 220 mV.

Buna definire a undelor polarografice în curent alternativ sinusoidal şi gradul înalt de reversibilitate al reacţiei de reducere a ionului Tl^+ pe electrodul picurător de mercur în majoritatea electroliţilor indiferenţi testaţi permit aplicarea metodei pentru determinarea directă a taliului din aceşti compuşi.

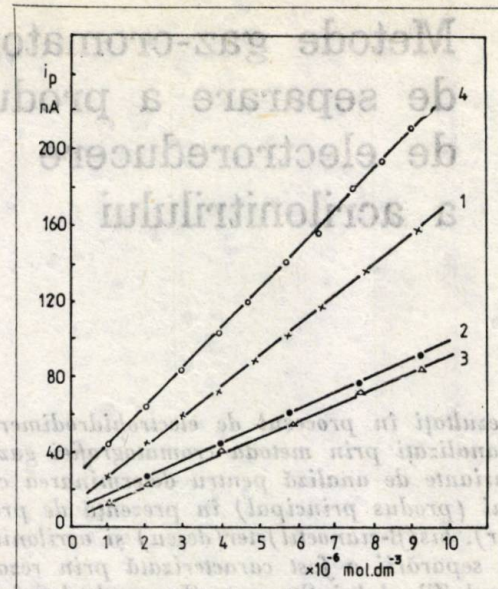


Fig. 8. Graficul de etalonare pentru determinarea taliului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal în domeniul de concentraţii 10^{-6} mol. dm.$^{-3}$, folosind drept electroliţi indiferenţi:
1 — $HClO_4$; *2* — NH_3OH; *3* — KOH; *4* — $LiClO_4$. $\Delta E = 10$ mV; $\nu = 50$ Hz, $\varphi = 0°$.

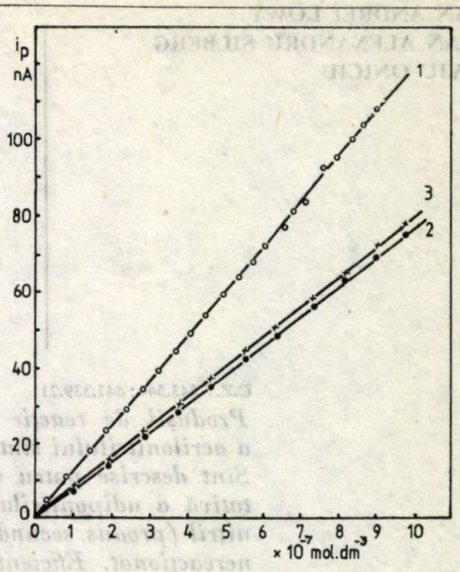


Fig. 9. Graficul de etalonare pentru determinarea taliului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal în domeniul de concentraţii 10^{-7} mol. dm^{-3}, folosind drept electroliţi indiferenţi:
1 — LiOH; *2* — NaOH; *3* — KOH $\Delta E = 15$ mV, $\nu = 50$ Hz, $\varphi = 0°$.

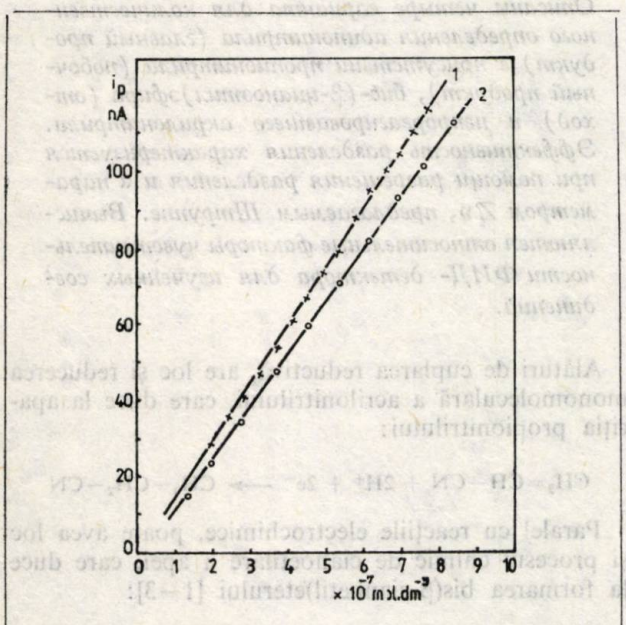


Fig. 10. Graficul de etalonare pentru determinarea taliului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal în domeniul de concentraţii 10^{-7} mol. dm^{-3}, folosind drept electroliţi indiferenţi:
1 — H_2SO_4; *2* — HCl. $\Delta E = 15$ mV, $\nu = 50$ Hz, $\varphi = 0°$.

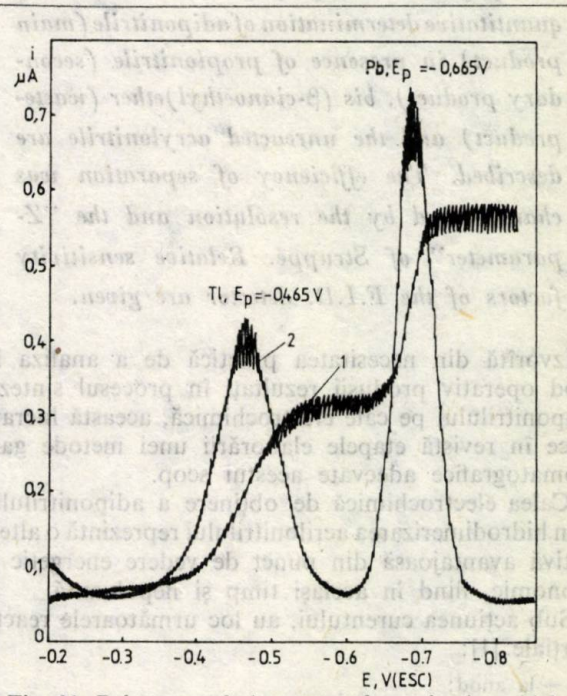


Fig. 11. Polarogramele în curent alternativ sinusoidal (*1*) şi în curent continuu (*2*) pentru 2. 10^{-4} mol.dm^{-3} Tl şi 2. 10^{-4} mol.dm^{-3} Pb^{2+} obţiute în NaOH 0,1 mol.dm^{-3} ca electrolit indiferent.

Bibliografie

1. KOLTHOFF, I. M. şi LINGANE, J. J., „Polarography", vol. 2, Second Ed., Interscience, J. Wiley, New York, 1965, p. 520.
2. VYDRA, F., STULIK, K. şi JULAKOVA, E., „Electrochemical Stripping Analysis", Ellis Harwood Limited, Sydney, Toronto, 1976, p. 203.
3. STURROCK, P. E. şi CARTER, R. J., „CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry", iul. 1975, p. 216.
4. BOND, A. M. O'DONNEL şi TAYLOR, R. J., Anal. Chem., 44, 1972, p. 315.
5. BREYER, B. şi BAURER, H., „Alternating Current Polarography and Tensammetry", Interscience, New York, 1963, p. 183.
6. TĂNASE, I., VARTIRES, I., TOTIR, N. D. şi LUCA, C., Rev. Chim., (Bucureşti) 36, nr. 3, 1985, p. 258

Intrat în redacţie: 16.XI.1983

DAN ANDREI LÖWY
IOAN ALEXANDRU SILBERG
LIVIU ONICIU

Metode gaz-cromatografice de separare a produşilor de electroreducere a acrilonitrilului

C.Z.: 543.544: 547.339.211

Produşii de reacţie rezultaţi în procesul de electrohidrodimerizare a acrilonitrilului sînt analizaţi prin metoda cromatografiei gazoase. Sînt descrise patru variante de analiză pentru determinarea cantitativă a adiponitrilului (produs principal) în prezenţă de propionitril (produs secundar), bis(β-cianoetil)eter(deşeu) şi acrilonitrilul nereacţionat. Eficienţa separării a fost caracterizată prin rezoluţia separării şi „parametrul Z" al lui Struppe. S-au calculat factorii relativi de sensibilitate ai detectorului F.I.D. pentru compuşii studiaţi.

The reaction-products of the electrohydrodimerisation process of acrylonitrile are analyzed by gas-chromatography. Four variants of quantitative determination of adiponitrile (main product) in presence of propionitrile (secondary product), bis (β-cianoethyl)ether (waste-product) and the unreacted acrylonitrile are described. The efficiency of separation was characterized by the resolution and the "Z-parameter" of Struppe. Relative sensitivity factors of the F.I.D. detector are given.

Продукты реакции, образующиеся в процессе электрогидродимеризации акрилонитрила анализируются методом газовой хроматографии. Описаны четыре варианта для количественного определения адипонитрила (главный продукт) в присутствии пропионитрила (побочный продукт), бис-(β-цианоэтил)эфира (отход) и непрореагировавшего акрилонитрила. Эффективность разделения характеризуется при помощи разрешения разделения и « параметром Z », предлагаемым Штруппе. Вычисляются относительные факторы чувствительности ФИД- детектора для изученных соединений.

Izvorîtă din necesitatea practică de a analiza în mod operativ produşii rezultaţi în procesul sintezei adiponitrilului pe cale electrochimică, această lucrare trece în revistă etapele elaborării unei metode gaz-cromatografice adecvate acestui scop.

Calea electrochimică de obţinere a adiponitrilului prin hidrodimerizarea acrilonitrilului reprezintă o alternativă avantajoasă din punct de vedere energetic şi economic, fiind în acelaşi timp şi nepoluantă.

Sub acţiunea curentului, au loc următoarele reacţii parţiale [1]:

– la anod:

$$H_2O \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-,$$

– la catod:

$$2CH_2=CH-CN + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow NC-(CH_2)_4-CN,$$

– reacţia globală fiind:

$$2CH_2=CH-CN + H_2O \longrightarrow NC-(CH_2)_4-CN + \frac{1}{2}O_2$$

Chim. DAN ANDREI LÖWY şi dr. chim. IOAN ALEXANDRU SILBERG, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Cluj-Napoca.
Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeş Bolyai", Cluj-Napoca — Facultatea de Tehnologie Chimică.

Alături de cuplarea reductivă, are loc şi reducerea monomoleculară a acrilonitrilului, care duce la apariţia propionitrilului:

$$CH_2=CH-CN + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_3-CH_2-CN$$

Paralel cu reacţiile electrochimice, poate avea loc şi procesul chimic de cianoetilare a apei, care duce la formarea bis(β-cianoetil)eterului [1–3]:

$$2CH_2=CH-CN + H_2O \longrightarrow (NC-CH_2-CH_2)_2O$$

În urma desfăşurării proceselor enumerate, ia naştere un amestec format din: adiponitril (produs principal), propionitril (produs secundar), bis(β-cianoetil)eter (deşeu) şi acrilonitril nereacţionat.

O prezentare sinoptică a proprietăţilor fizice ale compuşilor enumeraţi (tabelul 1) relevă, pe de o parte, caracteristici net diferite pentru moleculele mici (acrilonitril şi propionitril), în comparaţie cu substanţele conţinînd două resturi de acrilonitril (adiponitril şi bis(β-cianoetil)eter), şi, pe de altă parte, constante fizice foarte apropiate pentru acrilonitril şi propionitril.

Datele tabelului 1 demonstrează convingător faptul că soluţionarea problemei analitice propuse necesită

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE ACRILONITRILULUI ȘI PRODUȘILOR DE ELECTROREDUCERE A ACRILONITRILULUI

Compus / Proprietate	Masa moleculară	Punct de fierbere, °C	n_D^{20}	Densitate (la 20°C), g/cm³	Referințe bibliografice
Acrilonitril	53,06	77,3*	1,3888 (la 25°C)	0,8060	[4, 5]
Propionitril	55,08	97,10	1,3664	0,7818	[6, 7]
Adiponitril	108,14	295**	1,4597	0,950	[8, 9]
Bis(β-cianoetil)eter	124,14	161 . . . 162/5 mmHg	1,4402	1,0482	[11—13]

* 77,6—77,7°C la 760 mmHg [5]
** 154°C la 10 mmHg [10]

o separare de înaltă rezoluție, ceea ce justifică preferințe pentru cromatografia gazoasă.

În literatura de specialitate există surprinzător de puține date publicate referitor la analiza amestecului brut de electrohidrodimerizare a acrilonitrilului. Astfel, de exemplu, Childs și Walters [14] au separat un număr de 7 componenți pe o coloană având lungimea egală cu 1,83 m și diametrul interior de 3,2 mm, umplută cu Porapak P de granulație 50/80 mesh. Ca gaz purtător s-a utilizat He, cu un debit de 25 ml/min. Programul de temperatură a fost următorul: termostatare inițială la 125°C, pînă la eluarea acrilonitrilului, urmată de creșterea temperaturii, cu o viteză de 20°C/min, la temperatura finală de 300°C, necesară eluării de pe coloană a tricianohexanului. S-a determinat astfel amestecul format din: propionitril, adiponitril, succinonitril, β-hidroxipropionitril, α-metilglutaronitril și bis (β-cianoetil)eter.

Se menționează un număr mai mare de metode pentru separarea unor amestecuri binare ale produșilor de electrohidrodimerizare, de exemplu acrilonitril-propionitril [15—17] și propionitril-adiponitril [18, 19].

În această lucrare, metoda cromatografiei gazoase a fost utilizată în patru variante diferite și fiecare a fost apreciată pe baza următoarelor două criterii:

1) *eficiența separării*, exprimată cantitativ prin rezoluție (R_s) și parametrul Z al lui Struppe, respectiv numărul talerelor teoretice (N_{teor}) și al talerelor efective (N_{ef}) realizate pe coloană [20—23];

2) *durata totală a analizei*, obținută prin însumarea timpului de lucru (timp activ) cu timpul de așteptare (timp pasiv).

Rezoluția este o noțiune cuprinzătoare, înglobînd atît eficiența separării, cît și selectivitatea coloanei și poate fi definită prin mai multe ecuații echivalente [24—28]. Din considerente practice, în calculele efectuate autorii au apelat la formularea lui Leibnitz și Struppe [29], în care lățimile la semiînălțime ale picurilor cromatografice ($W_{1/2}$) sînt ușor măsurabile (fig. 1); condiția separării acceptabile este $R_s = 1$ și se poate vorbi despre o separare bună, dacă $R_s \geqslant 1{,}5$.

Parametrul Z al lui Struppe se calculează prin raportarea a două expresii logaritmice [30]; figura 2 reprezintă baza de definire a parametrului Z. Condiția unei separări acceptabile a două picuri, A și B, este $Z_{A,B} = 1$. Diferența $(Z_{A,B} - 1)$ are un sens fizic concret, indicînd numărul picurilor intermediare dintre A și B; (altfel spus, distanța la care se separă picurile este măsurată în „unități de picuri").

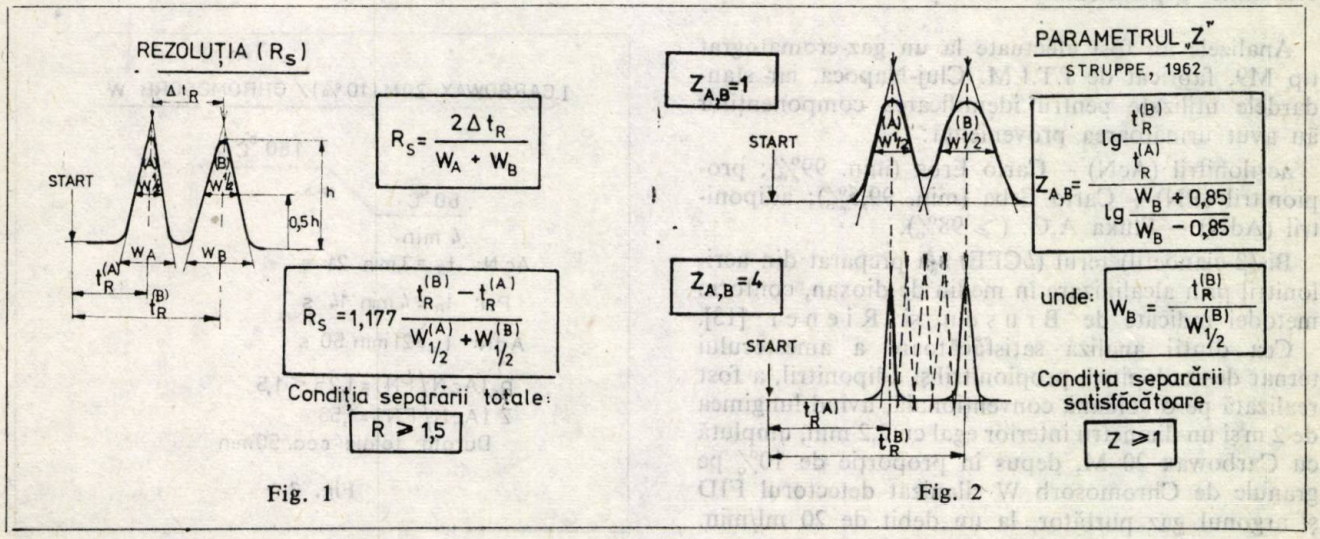


Fig. 1 Fig. 2

Numărul de talere teoretice realizate pe coloana de separare se poate calcula cu ajutorul ecuațiilor elaborate de Diesty [31], James și Martin [32], Glueckauf [33], Cremer [34], Littlewood [35] sau van Deemter și colab. [36], toate bazate pe o dependență gaussiană a concentrației de timp [37]; încă din anul 1958, Struppe a demonstrat echivalența acestor ecuații [38].

A fost utilizată o ecuație formulată în termenii unor parametri experimentali ușor accesibili: timpul de retenție a componentului (t_R) și lățimea la semiînălțime a picului aparținînd componentului ($W_{1/2}$) [37].

Pentru evaluarea performanței reale a coloanei s-a calculat și numărul talerelor efective (N_{ef}), pe baza timpului de retenție corectat (t'_R), obținut prin scăderea timpului în care compusul complet nereținut traversează coloana (t_M) din timpul de retenție a componentului [39].

Numărul de talere teoretice (N_{teor}), de talere efective (N_{ef}) și înălțimea talerului teoretic (H) se calculează în felul următor:

$$N_{teor} = 5{,}54\left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2$$

$$N_{ef} = 5{,}54\left(\frac{t'_R}{W_{1/2}}\right)^2 = 5{,}54\left(\frac{t_R - t_M}{W_{1/2}}\right)^2$$

$$H = \frac{L}{N_{teor}}$$

Viteza de analiză se poate caracteriza prin numărul de talere efective rezolvate în unitatea de timp [40].

Interpretarea cantitativă corectă a cromatogramelor este posibilă numai considerînd factorii de răspuns ai detectorului cromatografic (FID) pentru componenții principali ai amestecului. Pentru a nu îngreuna efectuarea analizelor, s-a renunțat la utilizarea unui standard intern, în schimb s-au calculat factori relativi de răspuns pe baza ariilor din cromatograma unui amestec de compoziție procentuală cunoscută al componenților studiați.

Rezultate experimentale. Discuții

Analizele au fost efectuate la un gaz-cromatograf tip M9, fabricat de I.T.I.M. Cluj-Napoca, iar standardele utilizate pentru identificarea componenților au avut următoarea proveniență:

acrilonitril (AcN) — Carlo Erba (min. 99%); propionitril (PN) — Carlo Erba (min. 99,5%); adiponitril (AdN) — Fluka A.G. ($\geqslant$ 98%).

Bis(β-cianoetil)eterul (*b*CEE) s-a preparat din acrilonitril prin alcalinizare în mediu de dioxan, conform metodei indicate de Bruson și Riener [13].

Cea dintîi analiză satisfăcătoare a amestecului ternar de acrilonitril, propionitril și adiponitril, a fost realizată pe o coloană convențională, avînd lungimea de 2 m și un diametru interior egal cu 2,2 mm, umplută cu Carbowax 20 M, depus în proporție de 10% pe granule de Chromosorb W silanizat detectorul FID și argonul gaz purtător, la un debit de 20 ml/min.

Pentru ca separarea să aibă loc în timp util, a fost necesară o programare termică adecvată a coloanei cromatografice, programul de temperatură constînd din următoarele etape:

— o termostatare inițială a coloanei cromatografice la temperatură scăzută (60°C), timp de 4 min, care permite separarea componenților ușor volatili, unul de altul, AcN avînd $t_R = 3$ min 21 s și PN, avînd $t_R = 4$ min 14 s. cu o rezoluție egală cu 1,35, parametrul lui Struppe fiind $Z_{AcN/PN} = 1{,}56$;

— ridicarea bruscă a temperaturii incintei la 180°C, cînd AdN se eluează sub forma unui pic gaussian, la un timp de retenție egal cu 21'50''.

Condițiile de lucru și parametrii caracteristici ai variantei descrise se găsesc în figura 3.

Procedeul de analiză descris are două inconveniente principale:

a) bis(β-cianoetil)eterul și eventualii oligomeri ai AcN nu se eluează de pe coloană și, deci, nu pot fi determinați;

b) durata totală a analizei este prea mare: aproximativ 50 min, din care 50% revine timpului de lucru, iar restul timpului de așteptare.

În dorința de a reduce timpul total al analizei, s-a căutat, în primul rînd, diminuarea timpului de retenție a adiponitrilului, și, deoarece polaritatea acestui compus este mare, s-au încercat faze lichide mai puțin polare. Opțiunea s-a îndreptat către uleiurile siliconice, care, pe lîngă faptul că prin polaritatea lor mai scăzută decît a Carbowaxului 20 M rețin mai slab adiponitrilul, prezintă și avantajul de a rezista la temperaturi de lucru mai ridicate, unde eluarea componenților de pe coloană este accelerată.

Astfel, de exemplu, pe o coloană avînd lungimea de 1 m și un diametru interior de 2,2 mm, umplută cu ulei siliconic XE-60 depus în proporție de 7,5% pe granule-suport de Chromosorb W silanizat (45/60 mesh), în condițiile de lucru redate în figura 4 (varianta II), durata totală a analizei s-a redus la ~ 60% (30 min) din durata variantei anterioare.

Se remarcă, de asemenea, o separare mult mai bună a AcN de PN, măsurată cantitativ prin valori superioare ale rezoluției și ale parametrului Z.

La aproximativ aceeași durată totală a analizei, rezoluția separării AcN de PN poate fi mult îmbună-

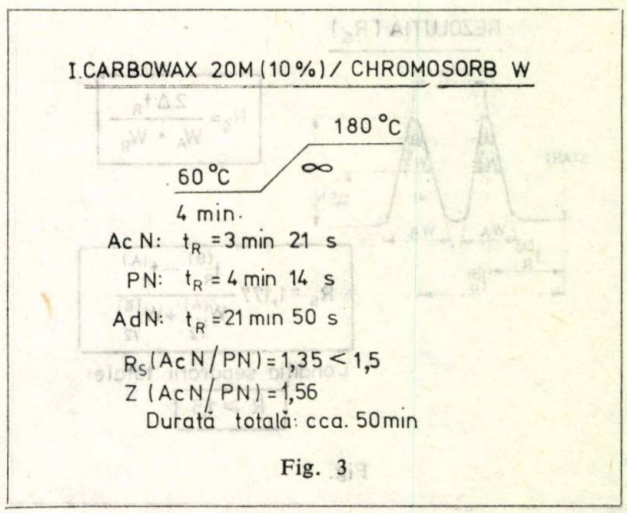


Fig. 3

II. XE-60 (7,5 %) / CHROMOSORB W

200 °C

80 °C / ∞

2,5 min

AcN: t_R = 1 min 40 s
PN: t_R = 2 min 05 s
AdN: t_R = 10 min 40 s

bCEE: t_R = 15 min 12 s
R_S (AcN / PN) = 2,14 > 1,5
Z (AcN / PN) = 2,73

Durata totală: cca. 30 min

Fig. 4

III. SILICON 550 (20%) + AC. STEARIC (1%) / CHRS W

200 °C

50 °C / ∞

3 min

AcN: t_R = 1 min 30 s
PN: t_R = 2 min 24 s
AdN: t_R = 9 min

bCEE: t_R = 12 min 36 s
R_S (AcN / PN) = 3,31 > 1,5
Z (AcN / PN) = 4,42

Durată totală: cca. 26 min

Fig. 5

tăţită pe o coloană avînd dimensiuni identice cu precedenta, umplută cu 20% silicon 550 şi 1% acid stearic, depuse pe granule de Chromosorb W silanizat (45/60 mesh). Programul de temperatură se modifică doar în privinţa etapei de termostatare iniţială. Parametrii de lucru în cadrul variantei III sînt redaţi în figura 5. Se remarcă rezoluţia mult mai bună a separării AcN de PN prin varianta a III-a, în comparaţie cu varianta a II-a.

Avînd în vedere volumul mare de probe de analizat şi întrucît nici durata de lucru a variantei a III-a nu a satisfăcut, pentru a o micşora şi mai mult, s-a renunţat la programul de temperatură, proba analizîndu-se în două etape distincte, fiecare la temperatură constantă, şi anume:

etapa I: determinarea cantitativă a procentului de AdN din probă fără separarea AcN de PN, la $t = 200°C$;

etapa a II-a: determinarea raportului cantitativ AcN/PN, fără eluarea de pe coloană a AdN, la $t = 100°C$.

S-a lucrat pe o coloană convenţională (lungimea: 2 m, diametrul interior: 2,2 mm), umplută cu ulei siliconic OV-17 depus în proporţie de 5% pe Chromosorb G AWDMCS de granulaţie foarte fină (100/120 mesh); s-a utilizat un detector FID. Ca gaz purtător s-a folosit argonul cu un debit de 20 ml/min. Temperatura camerei de vaporizare era de 300°C, iar temperatura detectorului de 200°C.

Figura 6 reprezintă parametrii gaz-cromatografici obţinuţi în cele două etape ale variantei a IV-a.

Durata totală a celor două etape (15 min) este egală cu aproximativ jumătatea timpului cerut de cea mai scurtă analiză cu program de temperatură; rapiditatea analizei se explică prin eliminarea completă a timpilor de aşteptare. Se constată, de asemenea, o excelentă rezoluţie a separării AcN de PN.

Pentru această variantă, s-a calculat şi numărul talerelor teoretice şi numărul talerelor efective:

$$N_{teor} = 1\,854$$

$$N_{ef} = 1\,805$$

Pentru corectarea timpilor de retenţie a componenţilor, s-a măsurat timpul în care metanul, compus complet nereţinut în condiţiile analizei, traversează coloana de separare ($\sim$ 5 s). Viteza de analiză (exprimată de viteza de generare a talerelor efective) este egală cu 4,81 s^{-1}.

Factorii relativi de răspuns ai detectorului FID pentru cei patru compuşi menţionaţi au fost următorii:

AcN: 0,8205

PN: 1,1143

AdN: 1,0000

*b*CEE: 1,0528

Concluzii

S-au elaborat patru variante de analiză cromatografică; oricare dintre ele poate asigura controlul analitic adecvat al procesului de electrohidrodimerizare a acrilonitrilului la adiponitril.

Trebuie relevată simplitatea celei de-a IV-a variante, ceea ce permite efectuarea cu succes a determinărilor chiar şi pe cel mai comun gaz-cromatograf.

IV. OV-17 (5%) / CHROMOSORB G AWDMS (100/120 mesh)

Detector: F.I.D.
Purtător: Ar (20 ml/min)
Temp. vaporizare: 300 °C
Temp. detector: 200 °C

ETAPA I:

Temp. coloanei: 200 °C
(AcN + PN): t_R = 1 min 04 s
AdN: t_R = 6 min 15 s
bCEE: t_R = 8 min 45 s
Durata etapei I: 10 min 30 s

ETAPA II:

Temp. coloanei. 100 °C
AcN: t_R = 1 min 50 s
PN: t_R = 2 min 20 s
R_S (AcN / PN) = 2,94 > 1,5
Z (AcN / PN) = 3,54
Durata etapei II: 5 min
Durata totală (I+II) 15 min 30 s

Fig. 6

Prin observarea atentă a aspectului picurilor gaz-cromatografice se pot trage concluzii importante asupra compuşilor analizaţi şi anume:

1) acrilonitrilul, propionitrilul, adiponitrilul şi bis(β-cianoetil)eterul nu se descompun la temperatura camerei de vaporizare (300°C), fapt confirmat de absenţa din cromatogramă a unor picuri asimetrice cu „coadă dantelată", caracteristice unor compuşi în descompunere;

2) acrilonitrilul nu polimerizează în absenţa aerului la temperaturi apropiate de 300°C, dovadă fiind în acest sens lipsa din cromatogramă a unor componenţi străini de probă cu timpi de retenţie mari.

Bibliografie

1. EIGEN, C., van, HENDRICKX, A., RAMIOULLE, J., WALRAVENS, J şi VERHEYDEN, A., Chim Ind. — Génie Chimique, **104**, nr. 1, 1971, p. 71.
2. BAIZER, M. M., J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 215
3. * * * Brevet Franţa 1503 182, 1967
4. FUGATE, W. O.,,Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", ed. a 2-a, vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1963, p. 339.
5. KURTZ, P., „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie" (ed. W. Foerst), ed. a 3-a, vol. 3, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, 1953, p. 81—2.
6. KURTZ, P. „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie" (ed. W. Foerst), ed. a 3-a, vol. 12, Urban & Schwartzenberg, München-Berlin 1960, p. 753.
7. KUTEPOW, N. „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie" (ed. W. Foerst), ed. a 3-a, vol. 14, Urban & Schwartzenberg, München-Berlin, 1963, p. 387.
8. HEILBRON, I. şi BUNBURY, H. M.: „Dictionary of Organic Compounds", vol. I, Ed. Inostrannoi Literaturî, Moscova, 1949, p. 31.
9. NEUMÜLLER, O. A., „Römpp Vegyészeti lexikon", Müszaki Könyvkiado, Budapesta, 1981, p. 47.
10. KÜRZINGER, A. „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie" (ed. W. Foerst), ed. a 3-a, vol. 3, Urban & Schwarzenberg, München-Berlin, 1953, p. 97.
11. HOPFF, H. şi RAPP, W., Brevet Germania 731 708, 1940.
12. SCHMIDLE, C. J. şi MANSFIELD, R. C., Ind. Eng. Chem., **44**, 1952 p. 1 388.
13. BRUSON, H. A. şi RIENER, T. W., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1943, p. 23
14. CHILDS, W. V. şi WALTERS, H. C., Hydrocarbon Process, 57, nr. 11, 1978, p. 139.
15. LYSYJ, I., Anal. Chem., 32, 1960, p. 771.
16. TARAMASSO, M. şi GUERRA, A., J. Gas Chromatogr., 3, nr. 4, 1965, p. 138.
17. NUMADA, K., TANAKA, H. şi KASAI, T., Yamanashi-kenritsu Eisei Kogai Kenkyusho Nempo, 23, 1979, p. 65.
18. HENDRICKSON, J. G., J. Chromatogr., 32, 1968, p. 543.
19. APADYSHEVA, A. V., GRIGOR'EVA, N. D. şi DEMIDOVA, T. V., Tr. Gos. N.-i i Proekt, In-t Azot. Prom-sti i Produktov Organ. Sinteza, 56, 1980, p. 102.
20. JERCAN, E.,,Analizacromat ografică", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1982, p. 113.
21. ATTARD, A. E. şi LEE, H. C., J. Chromatogr. Sci., 16, nr. 11, 1978, p. 514.
22. WILLARD, H. W., MERRITT, L. L. şi DEAN. J. A., „Instrumental Methods of Analysis", d. van Nostrand Co., New York, 1974, p. 522.
23. ETTRE, L. S., „Basic Relationships of Gas Chromatography", Perkin-Elmer Corp. Normalk, CT, 1977.
24. BIKALES, N. M. şi KOLODNY, E. R. „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", ed. a 2-a, vol. 1, Interscience Publishers, New York, London, 1963, p. 274.
25. SAID, A. S., J. Gas Chromatogr., 2, 1964, p. 60.
26. HALÁSZ, J. HARTMANN, K şi HEINE, E., A. Goldup, „Gas Chromatography 1964", Inst. of Petroleum, London, 1965, p. 38
27. AMBROSE, D. şi colab. Scott, R.P.W., „Gas-Chromatography" Butterworth, Sci. Publ., London, 1960, p. 423.
28. LEIBNITZ, E. şi STRUPPE, H. G., „Handbuch der Gas-Chromatographie", Akademische Vrl., Leipzig, 1970, p. 130.
29. STRUPPE, H. G. Schröter, M. şi Metzner, K., „Gas-Chromatographie", Akademische Vrl., Berlin, 1962, p. 409.
30. LEIBNITZ, E. şi STRUPPE, H. G., „Handbuch der Gas-Chromatographie", Akademische Vrl., Leipzig, 1970, p. 138.
31. DIESTY, D. H., „Vapour Phase Chromatography", Butterworth Sci. Publ., London, 1957, p. 346.
32. JAMES, A. T. şi MARTIN, A. J. P., Analyst, 77, 1952, p. 915.
33. GLUECKAUF, E., Trans, Faraday Soc., 51, 1955, p. 34.
34. CREMER, E., Ber. Bunsenges, 69, 1965, p. 802.
35. LITTLEWOOD, A. B. DIESTY, D. H., „Gas Chromatography", Butterworths Sci. Publ., London, 1958, p. 23.
36. VAN DEEMTER, J. J., ZUIDERWEG, F. J. şi KLINKENBERG, A., Chem. Engn. Sci, 5, 1956, p. 271.
37. LEIBNITZ, E. şi STRUPPE, H. G., „Handbuch der Gas-Chromatographie", Akademische-Vrl., Leipzig, 1970, p. 109.
38. STRUPPE, H. G., Angele, H. — P —, „Gas-Chromatographie", Akademie-Verlag, Berlin, 1958, p. 28.
39. * * *,,Scientific Glass Engineering, Inc: Chromatography & Mass Spectrometry Products", Copyright SGE, 1980, p. 22.
40. LITEANU, C., GOCAN, S., HODIŞAN, T. şi NEAŞCU, H., „Cromatografia de lichide", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1974. p. 265.

Intrat în redacţie: 19.I.1984

recenzii

FUHRHOP şi PENZLIN: Organic Synthesis. Concepts, Methods, Starting Materials. **Sinteza organică. Concepte, metode, materii prime.** Verlag Chemie, R.F.G., 1983, 355 pag.

Se face o trecere în revistă succintă a metodelor moderne aplicate în sinteza organică, a posibilităţilor de interconversie a grupelor funcţionale ale unei molecule, a reactivilor specifici aplicaţi în reacţiile generale de sinteză organică, a metodelor de realizare a unor reacţii regio şi stereoselective, vizînd obţinerea de compuşi biologic activi.

Scopul cărţii, după cum arată şi autorii în cuvîntul introductiv, este de a aduce noi date privind conceptul de sinteză organică, metodele utilizate, materiile prime şi produsul de sinteză. Este de subliniat poziţia critică pe care o adoptă autorii, aplicînd cunoştinţele acumulate în domeniul sintezei organice la evaluarea sintezelor efectuate. Pe baza rezultatelor obţinute din aceste aprecieri critice, se poate stabili o cale optimă de obţinere a produsului dorit.

Volumul este împărţit în 4 capitole mari:

1. Sintonii în sinteza catenelor liniare de carbon şi a carbociclilor;
2. Interconversia selectivă a grupelor funcţionale;
3. Analiza retro-sintetică a unor compuşi organici;
4. Metode în sinteza moleculelor complexe.

Fiecare capitol este precedat de o introducere în care se definesc noţiunile utilizate şi se arată punctele principale tratate în capitolul respectiv.

În primul capitol al cărţii autorii prezintă o definiţie originală a sintezei organice, ca o reacţie între doi sintoni polari, unul donor şi altul acceptor de electroni. Din aceste piese de domino care sînt sintonii se poate construi o gamă largă de molecule organice.

Capitolul al doilea este dedicat unor reacţii des întîlnite în sinteza organică: reducerea, oxidarea, reacţii de eliminare, reacţii de substituţie.

Autorii prezintă, pe baza datelor de literatură, posibilităţile de realizare a unor reacţii selective, dat fiind faptul că, în general, o moleculă organică conţine mai multe grupe funcţionale. De altfel un subcapitol prezintă modul de protejare a grupelor funcţionale.

Capitolul al treilea constituie o analiză a căilor de sinteză aplicate în obţinerea compuşilor organici. Autorii prezintă o metodă ingenioasă de planificare a unei sinteze organice prin descompunerea moleculei finale în părţi componente accesibile ca materii prime. De altfel capitolul debutează cu o listă de materii prime cu catenă liniară sau ciclică, accesibile.

În alegerea etapelor în sintezele prezentate s-a ţinut cont de posibilitatea utilizării ca materii prime a produselor comerciale.

Capitolul al patrulea este dedicat sintezei moleculelor complexe. Este subliniată specializarea la care s-a ajuns în sinteza organică a moleculelor de: alcalozi, porfine, steroizi, antibiotice etc. şi necesitatea lărgirii orizontului în cadrul domeniului.

Sînt descrise cele mai accesibile sinteze de compuşi biologic activi şi sintezele unor hidrocarburi policiclice cu structuri complicate, interesante prin însuşi structura lor. Metodele de sinteză alese sînt simple şi didactice demonstrînd modul în care reacţiile pot fi dirijate selectiv.

În ansamblu cartea este instructivă şi educativă, cuprinzînd un volum mare de material informaţional de actualitate. Materialul grafic este deosebit de sugestiv, tabelele centralizatoare fiind foarte utile pentru cei care lucrează în domeniul sintezei organice. Prin întregul conţinut, cartea este utilă sinteziştilor organicieni.

MICHAELA STĂNESCU

CONSTANTIN URSU
A. M. HASAN RASHID KHAN
FLAVIAN CUIBAN

Determinarea gaz-cromatografică a formaldehidei în prezența compușilor înrudiți

C.Z.: 543.544 : 547.281.1

Se prezintă o metodă gaz-cromatografică de analiză a formaldehidei, alături de compuși apropiați ca: acetaldehidă, metilal, dioxolan, metanol, formiat de metil. Formaldehida s-a identificat și s-a dozat de asemenea cu acid cromotropic, la ieșirea din coloana cromatografică umplută cu dodecil-benzen sulfonat de sodiu depus pe celită. Versatilitatea metodei a fost testată la dozarea formaldehidei rezultate din descompunerea termică a unor produși oxigenați.

A gas chromatographic method of analysis of formaldehyde, besides such close compounds as acetaldehyde, methylal, dioxolane, methanol or methyl formiate is indicated. The formaldehyde was identified and analysed too at the exit from the chromatographic column filled with sodium dodecyl-benzene sulphonate supported on celite. The versatility of the method was checked by the analysis of the formaldehyde evolved at the thermal decomposition of some oxygenated compounds.

В статье представлен анализ формальдегида методом газо-жидкостной хроматографии, наряду с такими соединениями как: ацетальдегид, метилаль, диоксолан, метанол, метилформиат. Формальдегид был также идентифицирован и дозирован с помощью хромотропной кислоты, на выходе из хроматографической колонны, заполненной додецилбензолсульфонатом натрия на целите. Применимость метода проверялась в случае дозировки формальдегида, образующегося при термическом разложении некоторых кислородсодержащих продуктов.

Formaldehida se poate doza prin metode chimice uzuale [1] iar, pentru cantități foarte mici, cu dimedonă sau cu acid cromotropic [2]. Aceste metode, deși foarte sensibile, nu pot fi aplicate decît la dozarea formaldehidei singure dar nu în prezența altor produși carbonilici sau a derivaților lor, ușor scindabili la formaldehidă.

Scopul lucrării este de a determina gaz-cromatografic formaldehida ce însoțește produșii de descompunere termică a unor formali și a formiatului de metil.

În literatură există puține indicații cu privire la analiza gaz-cromatografică a formaldehidei. Se consideră că analiza se poate face în bune condiții pe Porapak T [3] (polimer de etilenglicol dimetacrilat), pe Ethofat 60/25 [4] (polioxietilenă monostearat, conținînd pînă la 15 unități de etilenoxid) și pe aril alchil sulfonați, fără să se precizeze compoziția lor [5]. Totuși, într-o lucrare recentă [6] se menționează că dozarea gaz-cromatografică a formaldehidei este imposibilă.

În studiile de literatură privind descompunerea termică a metilalului nu s-a pus în evidență prezența formaldehidei [7—10] printre produșii de descompunere, dar cercetările făcute au evidențiat calitativ existența certă a formaldehidei [11]. Insuccesul sa datorat probabil dificultății de a analiza formaldehida în prezența altor compuși carbonilici cu structură înrudită.

Ing. CONSTANTIN URSU, dr. ing. A. M. HASAN RASHID KHAN și dr. ing. FLAVIAN CUIBAN, Institutul de Petrol și Gaze-Ploiești, Facultatea de Tehnologie și Chimizarea Petrolului și Gazelor.

Partea experimentală

Experimental s-a investigat mai întîi utilizarea unei coloane cu Porapak T și apoi a unei coloane cu agent activ de suprafață depus pe celită, în condițiile de lucru prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COLOANELE CROMATOGRAFICE ȘI CONDIȚIILE DE LUCRU FOLOSITE PENTRU DETERMINAREA GAZ - CROMATOGRAFICĂ A FORMALDEHIDEI ȘI PRODUȘILOR ÎNRUDIȚI

Condiții de lucru Umplutura	Coloana cu umplutură 1m × 2 mm, d.i. Porapak T 100/120 mesh	Coloana cu umplutură 4,6 m × 4 mm, d.i. Dodecil-benzen sulfonat de sodiu, depus în proporție de 30% pe celită 60/80 mesh
Temperatura injectorului	190°C	200°C
Temperatura coloanei	105°C	105°C
Debit de gaz purtător, H_2	20 ml/min.	40 ml/min
Cantitatea de probă introdusă	5 µl	5—10 µl
Curent	170 mA	170 mA

Coloana cu Porapak T

S-a utilizat o coloană de oțel inoxidabil cu lungimea de 1 m și diametrul interior 2 mm, care a fost umplută cu Porapak T 100/120 mesh. Coloana a fost activată timp de 8 ore la 200°C. Pe coloana astfel preparată se separă foarte bine formaldehida, folosind ca gaz purtător hidrogenul. Dificultatea constă în faptul că după cîteva ore de funcționare coloana se înfundă, probabil datorită sinterizării materialului polimer, și nu mai poate fi repusă în funcțiune. Tratamente termice făcute în diferite condiții n-au dat rezultate. Chiar amestecarea umpluturii de polimer cu pulbere de sticlă în diferite proporții nu a contribuit la prevenirea înfundării coloanei.

Coloana cu agent activ de suprafață
Prepararea dodecil-benzen sulfonatului de sodiu

Acidul dodecil-benzen sulfonic tehnic, (200 g), s-a neutralizat cu 32,5 g NaOH dizolvat în cantitatea minimă de apă și s-a extras succesiv de 3 ori cu cîte 200 ml benzen. Apa a fost eliminată prin distilare azeotropă cu benzen. După eliminarea benzenului prin evaporare, reziduul a fost încălzit în vid timp de 7—8 ore, apoi s-a refluxat cu 200 ml metanol absolut. După răcire la 0—5°C timp de 24 h precipită cea mai mare parte a sărurilor minerale (în special Na_2SO_4). După îndepărtarea prin filtrare a sărurilor minerale și decolorare cu cărbune, soluția s-a concentrat la un volum de circa 350 ml și s-a păstrat la 0°C, timp de 24 h. Dodecil-benzen sulfonatul de sodiu se depune ca un strat de cristale semifluide. Metanolul se decantează, iar produsul se spală de 3 ori prin decantare cu cîte 100 ml alcool metilic absolut, răcit pentru eliminarea produșilor colorați.

Reziduul se usucă la 110°C și se păstrează în exicator pe clorură de calciu anhidră, fiind potrivit pentru depunere pe suport inert.

Aparatura și condițiile de lucru

Lucrările s-au efectuat pe un gaz-cromatograf G.C.H.F.-18.3 echipat cu detector de conductibilitate termică cu filamente, în condițiile prezentate în tabelul 1.

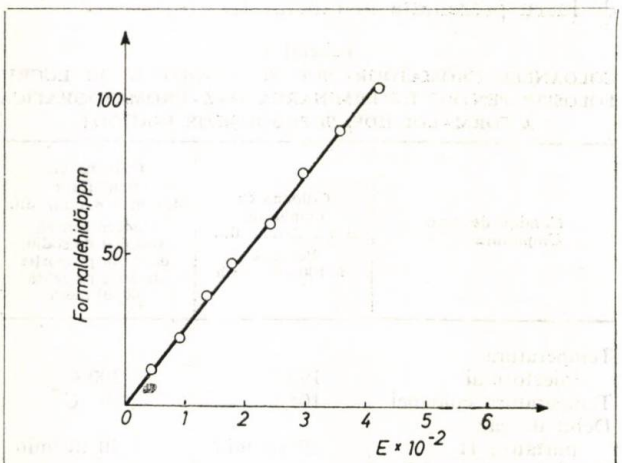


Fig. 1. Curba de etalonare pentru determinarea concentrației de formaldehidă cu acid cromotropic în soluții diluate.

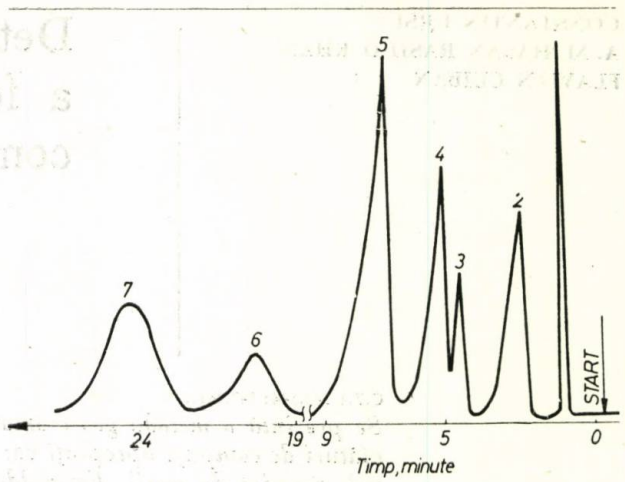


Fig. 2. Produșii rezultați la piroliza unor formali separați pe coloana cromatografică cu agent activ de suprafață:
1 — metan; *2* — formaldehidă; *3* — acetaldehidă; *4* — formiat de metil; *5* — metilal; *6* — metanol; *7* — dioxolan.

Rezultate și discuții

Analiza amestecurilor sintetice

Ca soluție standard s-a utilizat o soluție de formaldehidă (30%), a cărei concentrație a fost determinată prin titrare iodometrică [1]. Pentru calibrare, s-au utilizat soluții de formaldehidă obținute prin diluția soluției standard cu apă distilată. Prezența formaldehidei s-a verificat calitativ și cantitativ la ieșire din cromatograf cu ajutorul acidului cromotropic. Pentru determinările cantitative, probele de formaldehidă (10 μl) introduse în cromatograf au fost captate la ieșire în cîte 10 ml apă distilată. La determinarea concentrației formaldehidei, s-a folosit curba de etalonare din figura 1, obținută în laborator cu acid cromotropic.

Analiza produșilor de descompunere termică

La descompunerea termică a metilalului rezultă hidrogen, oxid de carbon, bioxid de carbon, metan, metanol, formaldehidă, formiat de metil și metilal netransformat. Analiza completă a acestui amestec nu se poate face pe o singură coloană cromatografică, ci pe trei coloane diferite. Pe coloana umplută cu dodecil-benzen sulfonat de sodiu, s-au separat următorii componenți: metan, formaldehidă, formiat de metil și metilal netransformat, folosind ca gaz purtător hidrogen. Pentru separarea oxidului și bioxidului de carbon s-a folosit o coloană umplută cu site moleculare 13 X, iar pentru hidrogen s-a folosit o coloană umplută cu cărbune activ.

La piroliza formiatului de metil, pe coloana cu agent activ de suprafață s-au separat următorii componenți: metan, formaldehidă, formiat de metil netransformat și metanol, folosind ca gaz purtător hidrogen. Pe coloana cu site moleculare 13X s-a separat oxid și bioxid de carbon iar hidrogenul s-a separat pe coloana cu cărbune activ.

La descompunerea termică a dioxolanului, pe coloana cu agent activ de suprafaţă s-au separat următorii componenţi: metan, formaldehidă, acetaldehidă şi dioxolan netransformat. Pe coloana cu site moleculare 13X, s-a separat oxid şi bioxid de carbon, iar pe coloana cu cărbune activ s-a separat hidrogenul. Separarea formaldehidei alături de ceilalţi produşi de reacţie este redată în figura 2.

Concluzii

1. S-a stabilit o metodă pentru analiza gaz-cromatografică a formaldehidei în prezenţa unor substanţe înrudite, folosind o coloană umplută cu agent tensioactiv depus pe suport inert de celită.
2. Agentul tensioactiv utilizat (dodecil-benzen sulfonat de sodiu) la separarea formaldehidei se poate prepara în laborator.
3. Metoda de analiză adoptată este simplă, rapidă şi sensibilă (se pot decela cantităţi de formaldehidă sub 100 p.p.m.).

Bibliografie

1. ALBERT, F. şi GREFF, G., Analiza chimică organică, Ed. Tehnică Bucureşti, 1962, p. 222.
2. GUENTHER, W. B. şi WALTERS, W. D., J. Amer. Chem. Soc., 73, 1951, p. 2127.
3. * * * Gas Chromatography, Analabs Inc., S.U.A., 1974, p. 20.
4. BOMBAUGH, K. J. şi BULL, W. C., Anal. Chem. 34, 1962, p. 1237.
5. SANDLER, S. şi STROM, R., Anal. Chem. 32, 1960, p. 1890.
6. FOUCAUT, J. F. şi MARTIN, R., J. Chem. Phys. 75, nr. 2, 1978, p. 132.
7. MOLERA, M. J., CENTENO, J. şi ORZA, J., J. Chem. Soc., 1963, p. 2234.
8. MOLERA, M. J. şi GAMEZ-OLEA, E., An Quim. (Spania), 70, 1974, p. 121.
9. MOLERA, M. J., FERNANDEZ-BIARGE, J., CENTENO, J. şi AREVALO, L., J. Chem. Soc., 1963, p. 2311.
10. MOLERA, M. J., CENTENO, J., AREVALO, L. şi ORZA, J., J. Chem. Soc., 1963, p. 5009.
11. HASAN RASHID KHAN, A. M., Teză de doctorat, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti, 1981.

Intrat în redacţie: 3.III.1983

recenzii

* * Adhesive Joints. Formation, Characteristics and Testing. **Legături prin adeziune. Formare, caracteristici şi testare** (editor K. L. MITTAL), Plenum Press. New York, London, 1984, 931 pag.

Volumul recenzat cuprinde materialele prezentate în cadrul Simpozionului internaţional consacrat temei enunţate în titlul cărţii, care a avut loc între 12—17 septembrie, 1982, în Kansas City, S.U.A., sub auspiciile Secţiei de Materiale Polimere a Societăţii Americane de Chimie. Se publică 51 de comunicări prezentate de 94 autori din 12 ţări. Scopul simpozionului a fost redarea nivelului actual de cunoştinţe în domeniul legăturilor prin adeziune prin combinarea unor lucrări de sinteză cu comunicări în care se expun cercetări originale, nepublicate anterior. Lucrările sînt grupate în şase părţi.

Partea I cuprinde comunicările ce se ocupă de aspecte interfaciale şi rolul caracteristicilor substratului. În partea a II-a sînt publicate lucrările privind factorii ce influenţează comportarea legăturilor prin adeziune, cum ar fi influenţa rugozităţii suprafeţelor asupra proprietăţilor mecanice ale legăturilor, efectele condiţionării suprafeţelor metalice asupra proprietăţilor interfaciale ale structurilor aliaj/răşina epoxi compozită, efectele tratării suprafeţelor asupra umectării şi capacităţii de a forma legături adezive a materialelor cu energie de suprafaţă scăzută etc.

Partea a III-a este consacrată metodelor de evaluare şi caracterizare a legăturilor prin adeziune. Lucrările din această parte se referă la testarea legăturilor adezive cu ajutorul undelor ultrasonice de suprafaţă şi de interfaţă, metode nedestructive de testare, metode de îmbătrînire accelerată şi altele. În partea a IV-a se dezbat aspecte de durabilitate sau stabilitate a legăturilor discutate. Dintre subiectele lucrărilor incluse în această parte, se pot menţiona mecanismul deteriorării stratului de legătură în sistemele metal-polimer, mai ales sub influenţa umidităţii, îmbunătăţirea adeziunii răşinilor epoxi la cupru cu ajutorul unei pretratări electrochimice, stabilitatea hidrotermică a legăturilor adezive titan/răşină epoxi.

În partea a V-a sînt grupate lucrările ce se referă la problemele analizei de tensiune şi la performanţele legăturilor prin adeziune. Într-una din acestea se dă o analiză amănunţită a repartizării tensiunilor în stratul ce formează legătura adezivă, efectuată cu ajutorul unor metode matematice; în alta, se propune o metodologie integrată pentru precizarea duratei de viaţă a legăturilor adezive, pe baza analizei sistematice a factorilor principali de care depinde aceasta.

Ultima parte cuprinde lucrări ce se ocupă de diferite aspecte ale ruperii legăturilor adezive. Ca exemple ale acestei tematici se pot cita: măsurarea energiei legăturilor interatomice la interfaţă, caracterizarea comportării la rupere a legăturilor adezive, precursori structurali ai ruperii legăturilor adezive.

Aplicaţiile practice ale produselor adezive pentru realizarea legăturilor între diferite materiale sînt foarte numeroase şi aceste legături se întîlnesc, practic, în toate domeniile tehnicii, ştiinţei şi vieţii cotidiene. O importanţă deosebită o are aplicarea materialelor plastice pe suprafeţe metalice în scopul protecţiei anticorosive.

Lucrarea poate fi recomandată ca foarte utilă unui larg cerc de specialişti din domeniile cele mai variate, cuprinzînd problematica combaterii coroziunii metalelor şi diverse probleme ce apar în cadrul elaborării unor mase plastice, în construcţia de maşini, mecanica fină, chirurgie ş.a. Cei ce se interesează de diverse aspecte referitoare la legăturile prin adeziune vor putea găsi în volumul recenzat multe răspunsuri utile la întrebările care apar în activitatea lor.

TAMARA AMBRUŞ

scurte comunicări

ALEXANDRA LĂZĂRESCU ŞI ION COSTOV

Separarea şi determinarea gaz-cromatografică a unor impurificatori din apele rezultate de la sintezele de monomeri acrilici

Apele reziduale provenite de la tehnologiile de fabricare a monomerilor acrilici conţin un amestec format, în diferite proporţii, din acetonă, acetat de vinil, acrilonitril, acrilat de etil, metacrilat de metil, acrilat de butil, etc.

Cunoaşterea naturii şi concentraţiei fiecărui impurificator în parte este deosebit de importantă, atît pentru caracterizarea iniţială a apelor reziduale şi epurarea lor, cît şi pentru controlul final al calităţii apelor epurate, care urmează a fi deversate în emisari de suprafaţă sau reintroduse în ciclul de fabricaţie.

În literatură, sînt descrise numeroase metode de dozare gaz-cromatografică pentru acetonă [1—4], acetat de vinil [5—8] acrilonitril [9—10] şi esterii acidului acrilic [11—14].

Deşi s-au testat majoritatea fazelor staţionare descrise în literatură, pentru impurificatorii menţionaţi, nu s-au obţinut rezultate mulţumitoare, datorită compoziţiei complexe a apelor cercetate.

Partea experimentală

Separările s-au efectuat pe un gaz-cromatograf Carlo-Erba tip Fractovap model 2400 V, echipat cu detector cu ionizare în flacără şi înregistrator Speedomax W-Leeds — Northrup.

Pentru selectarea fazei staţionare optime, au fost făcute testări pe un amestec sintetic în apă, alcătuit din toţi impurificatorii menţionaţi. Rezultatele cele mai bune au fost obţinute pe un amestec format din 4% DEGS cu 4% OV101 pe Chromosorb W-NAW 80/100 mesh. S-a lucrat la temperatura de 70°C, în regim izoterm, folosind azotul drept gaz purtător (debit 35 ml/min.).

Coloana a fost confecţionată din oţel inox, avînd lungimea de 3,2 m şi diametrul interior 4 mm, iar impregnarea suportului cu fazele staţionare respective s-a efectuat după tehnicile cunoscute.

Cromatograma obţinută în condiţiile prezentate, precum şi ordinea de eluţie a componenţilor, sînt prezentate în figura 1.

Se constată o separare netă a fiecărui component, iar picurile sînt simetrice, ceea ce asigură integrarea corectă a tuturor suprafeţelor.

Pentru calculul concentraţiilor a fost folosit ca standard intern *n*-butanolul.

Liniaritatea de răspuns a detectorului a fost verificată cu amestecuri sintetice, care au inclus toţi componenţii, modificînd pe rînd concentraţia fiecăruia din ei, iar calculul a fost efectuat în funcţie de concentraţia *n*-butanolului. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 2, din care rezultă o dependenţă liniară între concentraţie şi semnalul detectorului pentru toţi compuşii separaţi.

Limita de detecţie pentru fiecare component este de 2 mg/l şi a fost determinată prin diluarea succesivă a amestecului etalon sintetic.

Pentru separarea şi dozarea gaz-cro-

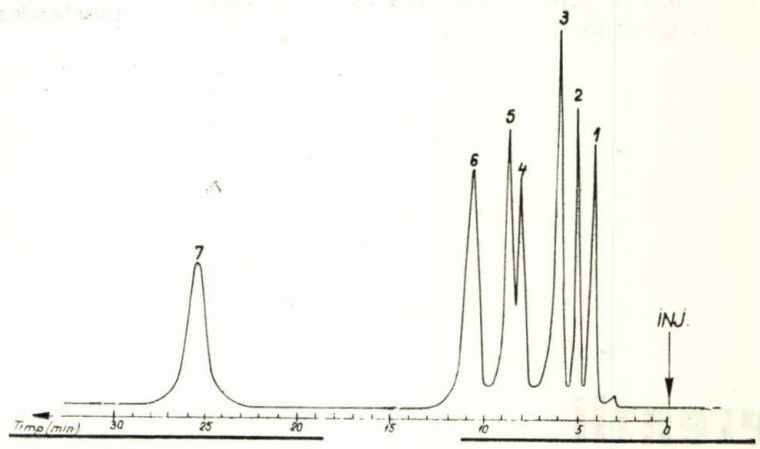


Fig. 1. Separarea gaz-cromatografică a acetonei (*1*), acetatului de vinil (*2*), acrilonitrilului (*3*), acrilatului de etil (*4*), metacrilatului de metil (*5*), acrilatului de butil (*6*), *n*-butanolului (*7*).

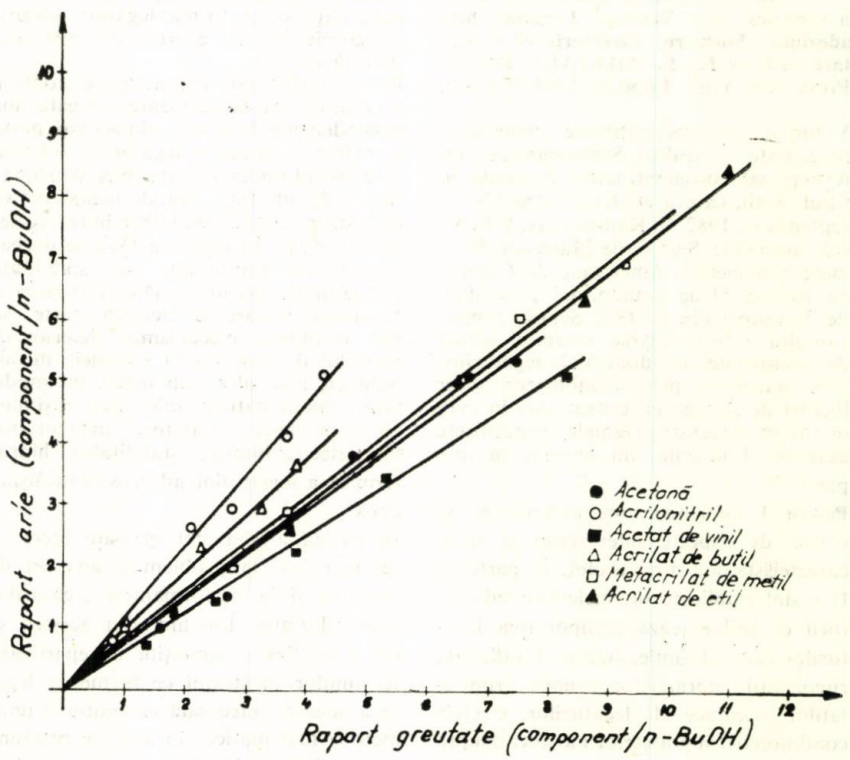


Fig. 2. Liniaritatea de răspuns a detectorului

Chim. ALEXANDRA LĂZĂRESCU şi chim. ION COSTOV, Institutul de Cercetări şi Proiectări pentru Epurarea Apelor Reziduale — Bucureşti.

matografică a impurificatorilor din apele reziduale, la probele respective s-au adăugat cantităţi cunoscute de *n*-butanol, după care s-au injectat în coloana de separare. Concentraţia fiecărui component a fost apoi calculată în funcţie de conţinutul în *n*-butanol adăugat în fiecare probă. Erorile de determinare se încadrează în limitele admise de normele în vigoare.

Pe baza datelor experimentale obţinute şi a indicaţiilor de literatură [15], numărul de talere teoretice calculat pentru coloana utilizată este de circa 9 800, iar înălţimea echivalentă a unui taler este de 0,33.

Concluzii

A fost sabilită o metodă de separare şi dozare gaz-cromatografică a unor impurificatori din apele reziduale de la sintezele de monomeri acrilici.

În acest scop, s-a utilizat o coloană cu Chromosorb W-NAW 80/100 mesh impregnată cu 4% DEGS şi 4% OV 101. Metoda adoptată nu necesită extracţii sau concentrări, fapt care îi conferă o mare operativitate în obţinerea rezultatelor, precum şi posibilitatea unei eventuale automatizări a determinărilor respective.

Bibliografie

1. Scott, J. B., Anal. **102**, nr. 1217, 1977, p. 614.
2. BAKHTINOV, A. A., SOKOLOVA L. M şi KELLER, G. G., Zavod. Lab. **44**, nr. 6, 1978, p. 671.
3. LAPTEVA, F. I., şi SEMENCHE, L. V., Metody Anal. Kantrolya Kach. Prod. Khim. Prom. — St. **3**, 1978, p. 16.
4. KOROLEVA, E. B., SAKHAROVA, L. V., KONDRASHEVA, A. L. şi SEVRYUGOV, L. B., Gig. Sanit. 11, 1979, p. 67.
5. UMILIN, V. A. şi ISAICHEVA L. V., Plant. Massy 6. 1968, p. 57.
6. SHIRYAEV, B. V. şi POZNAROVA, V. P., Khim. Prom. 6. 1968, p. 475
7. KRAMANOVICH, L. G., RUDYAK, V. S. şi VETRYAK, V., Otkrytiya Izobret. Prom. Obraztsy, Tovarnye Znaki 29. 1981, p. 215.
8. KOLLODII, V. N. şi STEPANENKO, V. E., Khim. Prom. — St. Sev Khlornaya Prom. — St, nr. 2, 1981, p. 25
9. KYAZIMOVA, K. P., MEKHTIEV, S. I. şi MAMEDOV, R. L., Zh. Anal. Khim., **30**, nr. 5, 1975, p. 1030.
10. MARR, S., DAVID, R., CAMPBELL, R. L., BOYKO, J. M., PARISH, A. L. şi STANDISH N., Plast. Packag. Acrylonitrile, Natl., Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., 1978, p. 131; Chem. Abstr. **90**, 1979, 60366 s.
11. SUCIU, I., TOMESCU, M. şi PĂRĂUŞEANU V., Rev. Chim. (Bucureşti), **24**, nr. 8, 1973, p. 641.
12. ALEKSEEVA, K. V., Zh. Anal. Khim. **33**, nr. 2, 1978, p. 348.
13. TAKALAKI, A. şi SHIMIZU, S., Bunseki Kagaku, **27**, nr. 1, 1978; Chem. Abstr. **88**, 1978, 153758 v.
14. BASHKIROVA, I. I. şi BRANTSEVA T. A., Khim. Prom. — St.; Ser: Metody Anal. Kontrolya Kach. Prod. Khim: Prom. — St. 1979, nr. 9, p. 9.
15. GROB, R. L., Modern Practice of Gas Chromatography, Ed. J. Wiley & Sons., Inc. 1977, p. 60—65; 114—117.

Intrat in redacţie: 17.XI.1983

recenzii

A. I. KITAIGORODSKI: Mixed Crystals. **Cristale mixte.** Springer-Verlag, Berlin, R.F.G., 1984, 390 pag.

Apărută ca cel de-al 33-lea volum în cadrul colecţiei „Springer Series in Solid-State Sciences", cartea constituie o analiză practică a cristalografiei structurale a sistemelor mixte. Autorul demonstrează că orice cristal mixt, indiferent dacă e de natură metalică, anorganică, organică sau polimeră, prezintă tendinţa de împachetare cît mai strînsă a particulelor, în funcţie de forţele intermoleculare implicate în proces. Deosebita importanţă a lucrării constă în faptul că autorul arată cum rezultatele obţinute pentru substanţele organice pot fi aplicate şi celorlalte clase de substanţe.

Desfăşurată pe 15 capitole, cartea este structurată într-o parte conţinînd generalităţi (cap. 1—6) şi alta specifică privind sistemele metalice, anorganice, organice şi de polimeri (cap. 7—15).

Primul capitol constă dintr-o introducere în subiect, avînd în vedere evoluţia etimologică a cuvintelor **cristale** şi **mixte** în decursul timpului pentru cei care le folosesc în sensuri diferite (chimişti, fizicieni, metalurgi, biologi şi geologi). Al doilea capitol se referă la diagramele de fază şi condiţiile de stabilitate a cristalelor mixte. Sînt descrise tipurile de diagrame de faze precum şi determinarea lor prin ATD, analiza fazelor cu raze X, creşterea monocristalelor mixte. Împachetarea particulelor în cristale constituie conţinutul capitolului al 3-lea şi se referă la elemente ale teoriei reţelelor spaţiale, modele geometrice şi structura cristalelor mixte monofazice. În capitolul al 4-lea se prezintă formula generală pentru energia liberă a soluţiilor solide în funcţie de solubilitate, precum şi permutarea particulelor în reţeaua rigidă, distorsiunile reţelei şi vibraţiile termice. Sistemele cu faze heterogene sînt descrise în capitolul al 5-lea unde sînt tratate cristalizarea eutectică, mecanismul cristalizării necontrolate, cristalizarea unidirecţională şi descompunerea soluţiilor solide. Ultimul capitol din partea generală a cărţii se referă la difracţia razelor X (monocristale, sisteme mono şi bidimensionale, soluţii solide, reţele distorsionate) precum şi la analiza structurală cu raze X. Începînd cu capitolul al 7-lea, lucrarea capătă un caracter mai specific şi primele combinaţii tratate sînt compuşii intermetalici avînd diferite proporţii între cei doi componenţi (AB, AB_2, AB_3, compuşii numărului 13 — cum ar fi AB_{13} sau A_mB_n în care $m+n=13$). Capitolul se încheie cu principiul împachetării strînse în compuşii intermetalici,. Capitolul al 8-lea tratează soluţiile solide ale metalelor, privind solubilitatea nelimitată, soluţiile solide terminale precum şi ordonarea particulelor în aceste soluţii. Odată cu capitolul al 9-lea care se referă la soluţiile solide anorganice, materialul devine deosebit de interesant pentru chimişti, care pot găsi în capitolul al 10-lea condiţiile pentru formarea soluţiilor solide ale compuşilor de substituţie organici în capitolul al 11-lea ordonarea în soluţiile solide organice, iar în capitolul al 12-lea, structura soluţiilor solide organice, domeniu în care autorul a desfăşurat o bogată activitate de cercetare materializată prin cărţi şi articole de specialitate. Ultimele trei capitole ale lucrării se ocupă de complecşii compuşilor aromatici şi nitro, de polimeri şi biopolimeri, aceştia din urmă prezentînd o deosebită importanţă (viruşi, cromozomi, proteine globulare etc).

Cartea este ilustrată de o bogată bibliografie care trimite cititorul la sursele directe de informare. Un index alfabetic ajută cititorul să găsească cu uşurinţă subiectul căutat.

Fiind o monografie de strictă specialitate în domeniul studiului corpului solid, cartea se adresează cercetătorilor, cadrelor didactice şi specialiştilor de înaltă calificare din domeniul respectiv.

D. I. MARCHIDAN

recenzii

* * * Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, Proceedings of the Third European Symposium. **Comportarea fizico-chimică a poluanţilor atmosferici.** Lucrările celui de-al treilea simpozion european. Varese, Italia. Ed. Reidel, Olanda, 1984, 666 pag.

Editată sub egida Comisiei de specialitate a Pieţei Comune, cartea prezintă lucrările celui de-al III-lea Simpozion european asupra comportării fizico-chimice a poluanţilor atmosferici, organizat în cadrul Programului de Cooperare Ştiinţifică şi Tehnică între ţările membre ale Pieţei Comune. Simpozionul a urmărit trecerea în revistă a realizărilor corespunzătoare perioadei de timp scurse de la cel de-al II-lea Simpozion, desfăşurat tot la Varese, în 1981. Programul simpozionului a cuprins o serie de lucrări prezentate direct sau sub formă poster, atingînd practic toate aspectele fizico-chimice ale poluării aerului. S-au abordat probleme în legătură cu identificarea şi analiza unor poluanţi, reacţii chimice şi fotochimice, caracterizarea aerosolilor, cicluri ale poluării, elaborarea unor modele matematice. Aceste probleme centrale au constituit, de fapt, şi criteriul de repartizare a lucrărilor în cadrul celor cinci secţiuni ale simpozionului.

Activitatea de identificare şi analiză a poluanţilor s-a bucurat de atenţia a numeroşi autori, lucrările prezentate putînd fi clasificate pe baza următoarelor teme principale:

— elaborarea unor tehnici de recoltare care să prevină denaturarea probelor şi să permită recoltarea componenţilor în urme;

— elaborarea unor procedee analitice de evaluare a speciilor ce prezintă un interes major în procesul de transformare a poluanţilor, precum şi în cadrul ciclului lor în atmosferă;

— evaluarea unor mijloace noi de investigaţie în activitatea de determinare a poluanţilor atmosferici.

Problema denaturării chimice care afectează acurateţea procedeelor de recoltare a poluanţilor atmosferici gazoşi este direct legată de interacţiunea gaz—particule, interacţiune ce se manifestă ori de cîte ori sistemul de recoltare utilizează filtre pentru reţinerea diverselor particule. Folosirea tuburilor de difuzie permite efectuarea unor măsurători de precizie şi acurateţe sporită a unor componenţi ai atmosferei cum ar fi HCl, HNO_3, NH_3, chiar la concentraţii de ordinul p.p.b. Sistemul permite obţinerea unor informaţii utile privind echilibrul de disociere a sărurilor de amoniu, care constituie componentele majore ale particulelor atmosferice.

Este recunoscut rolul jucat în atmosferă de către radicalii liberi şi agenţii oxidanţi. O serie de lucrări prezintă rezultatele unor cercetări privind determinarea OH^-, H_2O_2 şi a azotatului de peroxiacetil, ultimul prezentînd interes ca urmare a efectelor sale fitotoxice şi de iritare a ochilor. Pentru acesta s-au elaborat atît procedee de recoltare la altitudine ridicată, cît şi metode de analiză cantitativă prin conversie în NO şi determinarea acestuia cu ajutorul unui detector de chemiluminescenţă. Limita de detecţie a acestui procedeu este de 20 p.p.t. Investigarea cineticii şi mecanismelor reacţiilor chimice şi fotochimice implicate în transformările ce au loc în atmosferă (secţiunea a II-a a simpozionului), cuprinde următorul grup de lucrări, care abordează aspecte centrale ale acestui domeniu.

— reacţii ale radicalilor OH şi HO_2. Mai multe lucrări tratează problema unor compuşi cu sulf pentru care se prezintă constantele de viteză. Datorită, în parte, mecanismelor complexe ce caracterizează aceste reacţii, valorile găsite de autori prezintă însă unele diferenţe. Aceleaşi mecanisme complexe caracterizează şi reacţiile radicalilor cu unele hidrocarburi aromatice, utilizarea tehnicilor spectroscopice moderne permiţînd însă ameliorarea preciziei;

— studii de foto-oxidare. Înţelegerea mecanismelor de oxidare a hidrocarburilor şi a altor substanţe organice furnizează informaţii deosebit de utile. Experienţa acumulată privind comportarea formaldehidei este îmbogăţită aici printr-un studiu asupra fotolizei acetaldehidei;

— chimia oxizilor NO_x. Din categoria problemelor abordate cu un interes deosebit în cadrul simpozionului face parte şi studiul oxizilor NO_3 şi N_2O_5. Studiul comportării oxizilor de azot în atmosferă este legat şi de reacţia posibilă cu hidrocarburile aromatice polinucleare. Grupul de lucru „Aerosoli", şi-a concentrat atenţia asupra unor aspecte legate de fizica aerosolilor, prezentîndu-se o serie de teorii privind formarea şi dinamica particulelor atmosferice, precum şi unele probleme de chimie asociate acestor particule. Dintre principalele domenii ale ştiinţei aerosolilor, în cadrul simpozionului au fost abordate următoarele:

— experimente de laborator avînd ca scop înţelegerea modalităţii de formare şi a dinamicii aerosolilor în atmosferă;

— determinări „in situ" avînd ca scop caracterizarea anumitor tipuri de poluări;

— unele aspecte legate de metrologia aerosolilor, aspecte care se regăsesc însă şi în cuprinsul altor secţiuni ale simpozionului. Din cadrul primului grup de probleme, două lucrări s-au bucurat de un interes deosebit. Una dintre ele (Raes, F. şi Janssens, A., Belgia) prezintă informaţii interesante asupra acţiunii reciproce şi combinate a radiaţiilor UV şi nucleare în cazul procesului de nucleere heteromoleculară a aerosolilor. Cea de-a doua (Holländer, W., Behnke, W., Koch, W., şi Pohlmann, G., R.F.G.), prezintă un reactor de simulare destinat studiului dinamicii aerosolilor.

Următoarea secţiune a simpozionului a avut ca problemă centrală „ciclurile poluante", o atenţie deosebită acordîndu-se depunerilor cu caracter acid. În regiunile industrializate ale emisferei nordice, o cauză majoră a acestor depuneri o constituie evacuarea în atmosferă a SO_2 şi NO_x. În comparaţie însă cu SO_2, cunoştinţele despre ciclul NO_x în troposferă sînt mult mai sărace. În consecinţă, atenţia autorilor s-a îndreptat asupra acestor oxizi, ţinînd cont că:

— evacuarea NO_x în regiunile industrializate ale emisferei nordice a crescut considerabil în ultimele decade;

— astăzi, oxizii NO_x contribuie într-o măsură apreciabilă la depunerile acide;

— comparativ cu SO_2, oxizii NO_x exercită o influenţă mult mai puternică asupra altor cicluri poluante gazoase.

Lucrările prezentate în cadrul acestei secţiuni se referă la situaţia concretă creată de aceste degajări în anumite zone ale emisferei nordice.

Cel de-al V-lea grup de lucru şi-a îndreptat atenţia în direcţia unei mai bune înţelegeri a impactului dintre fenomenul de poluare atmosferică şi mediul înconjurător. Conţinutul chimic al depunerilor umede şi uscate este determinat de evacuarea, transportul şi transformarea substanţelor naturale şi antropogene. Astfel, unul dintre aspectele principale abordate de autori l-a constituit „chimia depunerilor", urmărindu-se acumularea acelor cunoştiinţe practice necesare formulării modelelor matematice. O privire de ansamblu asupra rezultatelor şi concluziilor prezentate de autori arată necesitatea îmbunătăţirii modelelor elaborate, prin luarea în consideraţie şi a transportului la distanţe mari a poluanţilor. În acest sens se impune concentrarea atenţiei asupra componentelor de difuziune şi transport a modelelor elaborate. O părere general exprimată se referă la necesitatea îmbunătăţirii tehnicilor şi instrumentaţiei destinate atît operaţiilor de recoltare a probelor cît şi măsurătorilor privind radicalii OH, H_2O_2, HNO_3, NH_3, unele hidrocarburi şi aerosoli.

Prin problematica abordată, cartea contribuie substanţial la o mai bună înţelegere a unor cauze care afectează astăzi ecosistemele şi demonstrează totodată oportunitatea acestor studii. Ea se adresează cu precădere specialiştilor care lucrează în domeniul protecţiei mediului înconjurător.

D. VÎRTOSU

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC)

Secția de chimie anorganică

Comisia pentru greutăți atomice și abundențe izotopice (II.1)

COMPOZIȚIA IZOTOPICĂ A ELEMENTELOR 1983

Subcomitetul pentru stabilirea compoziției izotopice (SAIC) a elementelor din cadrul Comisiei II,1 a examinat și evaluat în mod critic literatura de specialitate pînă în august 1983 pentru a prezenta tabelul 1 cu compoziția izotopică reprezentativă (atomi %) a elementelor, care este complet consistentă cu tabelul conținînd greutățile atomice ale elementelor 1983 [1]. Valorile prezentate în tabel sînt valabile numai pentru materialele terestre normale, cele de origine meteoritică sau extraterestre fiind excluse.

Compoziția izotopică reprezentativă a elementelor este cea care, după opinia SAIC, se întîlnește în mod obișnuit în reactivii și materialele folosite în laboratoarele de chimie și fizică. Ea poate uneori să nu corespundă materialului cel mai abundent existent în natură. De exemplu, în cazul hidrogenului, abundența tabelată a deuteriului corespunde apei proaspete din regiunile temperate ale globului, care este diferită de cea din apa oceanului planetar. Incertitudinile indicate în paranteze acoperă atît domeniul unor variații probabile ale compoziției materialelor, cît și erorile experimentale. Compoziția izotopică reprezentativă poate fi folo-

Tabelul 1

COMPOZIȚIA IZOTOPICĂ A ELEMENTELOR DETERMINATĂ PRIN SPECTROMETRIE DE MASĂ. 1 — NUMERELE ATOMICE ALE ELEMENTELOR ÎN ORDINE CRESCĂTOARE; 2 — DENUMIRILE ELEMENTELOR, CONFORME ABREVIERILOR RECOMANDATE DE IUPAC; 3 — NUMĂRUL DE MASĂ AL FIECĂRUI IZOTOP; 4-COMPOZIȚIA IZOTOPICĂ REPREZENTATIVĂ (ATOMI %).

1	2	3	4	1	2	3	4
1	H	1	99,985(1)	50	Sn	112	0,97(1)
		2	0,015(1)			114	0,65(1)
			(numai pentru apă)			115	0,36(1)
2	He	3	0,000138(3)			116	14,53(11)
		4	99,999862(3)			117	7,68(7)
			(numai pentru aer)			118	24,22(11)
3	Li	6	7,5(2)			119	8,58(4)
		7	92,5(2)			120	32,59(10)
4	Be	9	100			122	4,63(3)
5	B	10	19,9(2)			124	5,79(5)
		11	80,1(2)	51	Sb	121	57,3(9)
6	C	12	98,90(3)			123	42,7(9)
		13	1,10(3)	52	Te	120	0,096(2)
7	N	14	99,634(9)			122	2,60(1)
		15	0,366(9)			123	0,908(3)
8	O	16	99,762(15)			124	4,816(8)
		17	0,038(3)			125	7,14(1)
		18	0,200(12)			126	18,95(1)
9	F	19	100			128	31,69(2)
10	Ne	20	90,51(9)			130	33,80(2)
		21	0,27(2)	53	I	127	100
		22	9,22(9)	54	Xe	124	0,10(1)
			(numai pentru aer)			126	0,09(1)
11	Na	23	100			128	1,91(3)
12	Mg	24	78,99(3)			129	26,4(6)
		25	10,00(1)			130	4,1(1)
		26	11,01(2)			131	21,2(4)
13	Al	27	100			132	26,9(5)
14	Si	28	92,23(1)			134	10,4(2)
		29	4,67(1)			136	8,9(1)
		30	3,10(1)	55	Cs	133	100
15	P	31	100	56	Ba	130	0,106(2)
16	S	32	95,02(9)			132	0,101(2)
		33	0,75(1)			134	2,417(27)
		34	4,21(8)			135	6,592(18)
		36	0,02(1)			136	7,854(39)
17	Cl	35	75,77(5)			137	11,23(4)
		37	24,23(5)			138	71,70(7)
18	Ar	36	0,337(3)	57	La	138	0,09(1)
		38	0,063(1)			139	99,91(1)
		40	99,600(3)	58	Ce	136	0,19(1)
			(numai pentru aer)			138	0,25(1)
19	K	39	93,2581(30)			140	88,48(10)
		40	0,0117(1)			142	11,08(10)
		41	6,7302(30)	59	Pr	141	100

(Tabelul 1 continuare)

1	2	3	4	1	2	3	4
20	Ca	40	96,941(13)	60	Nd	142	27,13(10)
		42	0,647(3)			143	12,18(5)
		43	0,135(3)			144	23,80(10)
		44	2,086(5)			145	8,30(5)
		46	0,004(3)			146	17,19(8)
		48	0,187(3)			148	5,76(3)
21	Sc	45	100			150	5,64(3)
22	Ti	46	8,0(1)	61	Pm	———	———
		47	7,3(1)	62	Sm	144	3,1(1)
		48	73,8(1)			147	15,0(2)
		49	5,5(1)			148	11,3(1)
		50	5,4(1)			149	13,8(1)
23	V	50	0,250(2)			150	7,4(1)
		51	99,750(2)			152	26,7(2)
24	Cr	50	4,345(9)			154	22,7(2)
		52	83,789(12)	63	Eu	151	47,8(5)
		53	9,501(11)			153	52,2(5)
		54	2,365(5)	64	Gd	152	0,20(1)
25	Mn	55	100			154	2,18(3)
26	Fe	54	5,8(1)			155	14,80(5)
		56	91,72(30)			156	20,47(4)
		57	2,2(1)			157	15,65(3)
		58	0,28(1)			158	24,84(12)
27	Co	59	100			160	21,86(4)
28	Ni	58	68,27(1)	65	Tb	159	100
		60	26,10(1)	66	Dy	156	0,06(1)
		61	1,13(1)			158	0,10(1)
		62	3,59(1)			160	2,34(5)
		64	0,91(1)			161	18,9(1)
29	Cu	63	69,17(2)			162	25,5(2)
		65	30,83(2)			163	24,9(2)
30	Zn	64	48,6(3)			164	28,2(2)
		66	27,9(2)	67	Ho	165	100
		67	4,1(1)	68	Er	162	0,14(1)
		68	18,8(4)			164	1,61(1)
		70	0,6(1)			166	33,6(2)
31	Ga	69	60,1(2)			167	22,95(13)
		71	39,9(2)			168	26,8(2)
32	Ge	70	20,5(5)			170	14,9(1)
		72	27,4(6)	69	Tm	169	100
		73	7,8(2)	70	Yb	168	0,13(1)
		74	36,5(7)			170	3,05(5)
		76	7,8(2)			171	14,3(2)
33	As	75	100			172	21,9(3)
34	Se	74	0,9(1)			173	16,12(18)
		76	9,0(2)			174	31,8(4)
		77	7,6(2)			176	12,7(1)
		78	23,6(6)	71	Lu	175	97,41(2)
		80	49,7(7)			176	2,59(2)
		82	9,2(5)	72	Hf	174	0,162(2)
35	Br	79	50,69(5)			176	5,206(4)
		81	49,31(5)			177	18,606(3)
36	Kr	78	0,35(2)			178	27,297(3)
		80	2,25(2)			179	13,629(5)
		82	11,6(1)			180	35,100(6)
		83	11,5(1)	73	Ta	180	0,012(2)
		84	57,0(3)			181	99,988(2)
		86	17,3(2)	74	W	180	0,13(3)
37	Rb	85	72,165(13)			182	26,3(2)
		87	27,835(13)			183	14,3(1)
38	Sr	84	0,56(1)			184	30,67(15)
		86	9,86(1)			186	28,6(2)
		87	7,00(1)	75	Re	185	37,40(2)
		88	82,58(1)			187	62,60(2)
39	Y	89	100	76	Os	184	0,02(1)
40	Zr	90	51,45(2)			186	1,58(10)
		91	11,22(2)			187	1,6(1)
		92	17,15(1)			188	13,3(2)
		94	17,38(2)			189	16,1(3)
		96	2,80(1)			190	26,4(4)
41	Nb	93	100			192	41,0(3)
42	Mo	92	14,84(4)	77	Ir	191	37,3(5)
		94	9,25(2)			193	62,7(5)
		95	15,92(4)	78	Pt	190	0,01(1)

(Tabelul 1 continuare)

1	2	3	4	1	2	3	4
		96	16,68(4)			192	0,79(5)
		97	9,55(2)			194	32,9(5)
		98	24,13(6)			195	33,8(5)
		100	9,63(2)			196	25,3(5)
43	Tc	———	———			198	7,2(2)
44	Ru	96	5,52(5)	79	Au	197	100
		98	1,88(5)	80	Hg	196	0,14(10)
		99	12,7(1)			198	10,02(7)
		100	12,6(1)			199	16,84(11)
		101	17,0(1)			200	23,13(11)
		102	31,6(2)			201	13,22(11)
		104	18,7(2)			202	29,80(14)
45	Rh	103	100			204	6,85(5)
46	Pd	102	1,020(12)	81	Tl	203	29,524(9)
		104	11,14(8)			205	70,476(9)
		105	22,33(8)	82	Pb	204	1,4(1)
		106	27,33(5)			206	24,1(1)
		108	26,46(9)			207	22,1(1)
		110	11,72(9)			208	52,4(1)
47	Ag	107	51,839(5)	83	Bi	209	100
		109	48,161(5)	84	Po	———	———
48	Cd	106	1,25(3)	85	At	———	———
		108	0,89(1)	86	Rn	———	———
		110	12,49(9)	87	Fr	———	———
		111	12,80(6)	88	Ra	———	———
		112	24,13(11)	89	Ac	———	———
		113	12,22(6)	90	Th	232	100
		114	28,73(21)	91	Pa	———	———
		116	7,49(9)	92	U	234	0,0055(5)
49	In	113	4,3(2)			235	0,7200(12)
		115	95,7(2)			238	99,2745(15)

]1] *** Revista de Chimie, (Bucureşti) 36, nr. 3, 1985. p. 268.

sită la evaluarea proprietăţilor medii ale oricărui material natural de origine terestrială. Tabelul 1 este o versiune redusă a tabelului publicat de SAIC (Subcommittee for the Assessment of Isotopic Composition).

★

Publicat cu permisiunea IUPAC, materialul de faţă reprezintă o prescurtare oficială în limba română a raportului original pregătit de dr. N. E. Holden, prof. R. L. Martin şi dr. I. L. Barnes şi publicat de IUPAC în limba engleză în revista *Pure & Appl. Chem.*, **56**, nr. 6, p. 675 (1984). Traducerea şi prelucrarea materialului au fost efectuate de dr. doc. chim. D. I. Marchidan. Text aprobat de Colectivul de Nomenclatură Chimică din cadrul Secţiei de ştiinţe chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

brevete

MEDICAMENT VASODILATATOR ŞI ANTIHISTAMINIC

Brevet R.S.R. Nr. 82025

Invenţia se referă la un medicament cu activitate vasodilatatoare, coronariană, cardiacă, cerebrală, renală, intestinală şi antihistaminică.

În medicamentul conform invenţiei pentru o fiolă de 10 ml soluţie injectabilă se asociază: adenozină 0,45 g; clorură de magneziu $6H_2O$ — 0,50g; fosfat bipotasic 0,50 g şi apă distilată 10 ml.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— medicamentul este bine tolerat de organism şi nu produce modificări nedorite asupra principalelor enzime şi componente biochimice din sînge şi ţesuturi;

— medicamentul este stabil.

Dosar nr. 105634
Data înregistrării: 26.10.1981
Data publicării: 30.07.1983
Int. Cl³: A 61 K 9/08
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti

PROCEDEU DE EXTRACŢIE A UNUI EXTRACT DE ALCALOIZI DIN PLANTE VINCA MINOR L

Brevet R.S.R. Nr. 82048

Invenţia se referă la un procedeu de extracţie a unui extract alcaloid din planta Vinca minor L.

Procedeul de extracţie conform invenţiei, constă în tratarea plantei Vinca minor L cu metol în contracurent la 40—50°C, pentru îndepărtarea clorofilei şi a unor substanţe balast. Extractul concentrat se aduce la *p*H=2—2,5 cu acid clorhidric şi acid acetic se alcalinizează la *p*H=9—10 cu hidroxid de amoniu. Alcaloizii se extrag cu diclormetan, extractul fiind apoi tratat cu soluţie de acid tartric, după care solventul organic se evaporă, soluţia acidă se purifică cu cărbune. Se precipită din această soluţie alcaloizii la *p*H=9—9,5, prin tratare cu hidroxid de amoniu, după care extractul se usucă în atmosferă de gaz inert.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— procedeul de realizare este simplu;

— conduce la un produs pur şi cu randament calitativ.

Dosar nr. 105022
Data înregistrării: 01.08.1981
Data publicării: 30.06.1983
Int. Cl³.: C 07 G 5/00// A 61 K 35/78
Titular: Întreprinderea de Antibiotice, Iaşi

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

O prognoză privind evoluția producției și a consumului mondial de resurse energetice și în mod deosebit pe gaze naturale lichefiate

Descoperirea unor noi resurse energetice ieftine și reducerea consumului de resurse în industrie, agricultură, și în gospodării constituie o preocupare majoră pentru toate statele lumii, problema energiei fiind una din problemele cele mai acute ale omenirii în epoca actuală. Datorită importanței ei, problema energiei a generat numeroase studii de perspectivă, atît pe țări și continente, cît și pe plan mondial. Din unul din aceste studii întocmit în anul trecut în S.U.A. se desprind următoarele date privind producția și consumul mondial de resurse energetice în anul 2000, în comparație cu 1982, exprimate în milioane de barili/zi de țiței echivalent. Producția mondială de resurse energetice din anul 1982 a fost cea din tabelul 1, defalcată pe zone și resurse.

Consumul mondial de resurse energetice din 1982, exprimat în mil. barili/zi țiței echivalent, defalcată pe zone și resurse, este prezentat în tabelul 2.
Pentru anul 2000, se prevede o producție mondială exprimată în aceleași unități de măsură și defalcată pe zone geografice și resurse, redată în tabelul 3.

Consumul mondial de resurse energetice al anului 2000 se echilibrează cu producția mondială. În ceea ce privește evoluția producției mondiale de resurse energetice pe zone geografice și resurse, în tabelul 4 se indică în procente indicii medii anuali de creștere a producției pînă în anul 2000, care au permis, în final, stabilirea volumului producției mondiale.

Din examinarea datelor prezentate se desprind următoarele aspecte:
— pînă la sfîrșitul acestui secol, producția și consumul mondial de țiței vor cunoaște un indice mediu anual de creștere de 1,1%, în timp ce producția mondială de cărbuni va crește cu un indice mediu anual de 2,8%;
— indicii medii anuali mai mari de creștere a producției de resurse energetice pe plan mondial se prevăd a se realiza în energia nucleară și în producția de gaze naturale lichefiate, aceasta din urmă prevăzîndu-se a ocupa primul loc în ceea ce privește dinamica creșterii producției.
În tabelul 5 se indică, în milioane tone, capacitățile de producție a instalațiilor de lichefiere a gazelor naturale existente sau în construcție în anul 1984, precum și capacitățile de producție suplimentare prevăzute a se realiza în următorii 15 ani în diverse zone geografice deținătoare de gaze naturale, precum și capacitățile de prelucrare a terminalelor.
Din examinarea datelor prezentate, rezultă că în următorii 15 ani consumul de gaze naturale lichefiate se va extinde și concentra în țările puternic dezvoltate din Asia, Europa și nordul Americii.
Zăcămintele de gaze naturale cu cele mai mari rezerve se află în țările socialiste din răsăritul Europei și din Asia. Rezervele de gaze naturale din țările Orientului Mijlociu se situează, din punctul de vedere al mărimii acestora, pe locul al doilea, dar se apreciază că producția de gaze naturale lichefiate din această zonă nu va crește spectaculos, datorită costului relativ mare al transportului gazelor naturale lichefiate de la producător la consumatorii din Europa sau din Orientul Îndepărtat. În schimb, se prevede ca în urmă-

Tabelul 1

Zone geografice	Cărbune	Țiței	Gaze naturale pe conductă	Gaze naturale lichefiate	Energie nucleară	Alte surse	Total
America de Nord	9,7	11,5	11,9	0	1,7	3,1	38,0
America Latină	0,4	6,7	1,3	0	0	1,0	9,5
Europa de Vest	4,4	2,7	3,4	0	1,3	2,5	14,4
Europa de Răsărit	12,6	12,8	10,2	0	0,4	1,2	37,3
Africa	2,3	4,7	0,4	0,2	0,0	0,3	7,8
Orientul Mijlociu	0,0	16,1	1,0	0,1	0	0,1	17,2
China	8,3	2,1	0,4	0,0	0,0	0,3	11,1
Restul Asiei și Australia	5,0	2,7	0,9	0,4	0,6	1,2	10,8
Total mondial	42,7	59,3	29,6	0,6	4,0	9,7	146,0

Tabelul 2

Zona geografică	Cărbune	Țiței	Gaze naturale pe conductă	Gaze naturale lichefiate	Energie nucleară	Alte surse	Total
America de Nord	9,1	16,5	12,0	0	1,7	3,1	42,5
America Latină	0,4	4,9	1,2	0	0	1,0	7,5
Europa de Vest	5,7	12,9	3,8	0,2	1,3	2,5	26,3
Africa	1,4	1,7	0,4	0	0	0,3	3,8
Europa de Răsărit	12,5	11,2	9,9	0	0,4	1,2	35,1
Orientul Mijlociu	0	1,8	0,9	0	0	0,1	2,8
China	8,3	1,8	0,4	0	0	0,3	10,8
Restul Asiei și Australia	5,3	8,8	0,9	0,5	0,6	1,2	17,2
Total mondial	42,6	59,4	29,6	0,6	4,0	9,7	146

Tabelul 3

Zone geografice	Cărbune	Țiței	Gaze naturale pe conductă	Gaze naturale lichefiate	Energie nucleară	Alte resurse	Total
America de Nord	20,0	10,3	10,5	0,6	5,7	6,0	53,2
America Latină	0,5	7,8	2,5	0,2	0,3	1,6	12,8
Europa de Vest	4,4	2,6	3,5	0,2	4,7	3,1	18,5
Europa de Est	13,3	13,5	15,4	0	1,3	2,1	45,6
Africa	5,5	6,2	1,6	1,3	0,3	0,8	15,6
Orientul Mijlociu	0	24,3	3,4	0,5	0,1	0,1	26,3
China	14,2	2,6	0,7	0	0,3	0,7	18,5
Restul Asiei și Australia	11,8	5,2	1,4	2,3	1,0	2,5	24,3
Total producție mondială	69,8	72,4	39,0	5,1	13,5	16,9	216,7

Tabelul 4

Zone geografice	Cărbune	Țiței	Gaze naturale pe conductă	Gaze naturale lichefiate	Energie nucleară	Alte resurse	Total
America de Nord	4,1	−0,6	−0,7	18,9	6,9	3,8	1,9
America Latină	2,0	0,8	3,6	0	16,9	2,3	1,7
Europa de Vest	0,0	−0,3	0,2	0	7,1	1,2	1,4
Europa de Răsărit	0,3	0,3	2,3	0	6,5	2,9	1,1
Africa	5,0	1,6	8,4	10,9	0	5,2	3,9
Orientul Mijlociu	0,0	2,3	7,1	12,8	0	3,9	2,8
China	3,1	1,2	3,2	0	0	4,8	2,9
Restul Asiei și Australia	4,9	3,6	2,5	10,9	3,4	4,2	4,8
Indicii medii anuali mondiali pe resurse	2,8	1,1	1,6	12,1	6,9	3,1	2,2

Tabelul 5

Capacitățile de lichefiere destinate exportului		Capacitățile de prelucrare a gazelor naturale lichefiate prin terminale pentru import		
1984	mil. t	America de Nord	Europa	Asia
America de Nord	1	0	0	1
America Latină	0	0	0	0
Europa de Vest	0	0	0	0
Africa	28	7	21	0
Orientul Mijlociu	3	0	0	3
Total existent, 1984	63	7	21	35
Capacități suplimentare pînă în anul 2000				
America de Nord	21	7	7	7
America Latină	7	4	4	0
Europa de Vest	7	4	4	0
Africa	21	7	14	14
Orientul Mijlociu	14	0	0	14
Asia	56	7	0	49
Total extinderi	126	29	29	70
Total capacități prevăzute pentru 2000	189	36	50	105

torii 15 ani să crească sensibil producția de gaze naturale lichefiate din Asia de Sud-Est și în Australia pentru deservirea consumatorilor japonezi și coreeni, care își construiesc uriașe capacități de preluare a acestora.

Rezervele de gaze naturale ale Americii de Nord se situează din punctul de vedere al mărimii pe locul al treilea după cele din țările socialiste și cele din zona Orientului Mijlociu. Cu toate acestea, în următorii 15 ani capacitățile de lichefiere în America de Nord se extind în vederea exportului cu circa 21 mil. t/an, gazele naturale constituind o resursă energetică ușor de manipulat, care poate înlocui fracțiunile petroliere în termocentrale, fără amenajări speciale, ca în cazul înlocuirii acestora cu cărbuni, cînd înlocuirea implică, de fapt, construirea unei noi termocentrale. Desigur, acesta nu este unicul motiv care generează extinderea utilizării gazelor naturale, lichefiate într-un ritm mult mai susținut decît cel prevăzut pentru cărbuni, lui alăturîndu-i-se și problemele de mediu înconjurător, precum și cele de transport, care, în cazul utilizării cărbunilor intră în costul energiei obținute de două ori (o dată de la locul de extracție la termocentrală, și a doua oară sub formă de cenușă în zone în care depozitarea acesteia nu aduce prejudicii mediului înconjurător). Oricum, prin reducerea consumului mondial de țiței (prezintă indicele mediu anual de creștere cel mai redus) și prin extinderea utilizării cărbunilor, ponderea cărbunelui în producția mondială de resurse energetice se va apropia în următorii 15 ani de cea a țițeiului (fiecare din aceste resurse reprezentînd în anul 2000 în tone țiței echivalent, peste o treime din consumul mondial de resurse energetice) gazele naturale vor ocupa din punct de vedere energetic o pondere de circa 20% din totalul resurselor energetice ce se vor consuma la sfîrșitul acestui secol, restul de circa 13% din energia ce se va produce urmînd a fi realizată din resurse nucleare sau din alte resurse.

M.L.

Hydroc. Proc. 4/1984

Unele tendințe în industria petrochimică

Ca urmare a construirii de instalații petrochimice noi, într-o serie de țări ce dețin importante zăcăminte de țiței și de gaze,

ce constituiau pînă acum numai un obiect de export, pe harta lumii au început și vor continua pînă la sfîrșitul acestui deceniu să apară noi producători de etilenă, fapt care va duce în mod inerent la raționalizarea în continuare a capacităților instalate și a producției, în special în S.U.A., Europa de Vest și Japonia, țări care în deceniul trecut și-au dezvoltat uriașe capacități de producție excedentare.

La o conferință organizată în 1984 de către compania de Witt la Houston în Texas, cu privire la perspectivele industriei petrochimice pe plan mondial pînă la sfîrșitul actualului deceniu, s-au prezentat o serie de studii din care rezultă următoarea evoluție probabilă pentru etilenă și propilenă (în milioane tone/an, apreciate ca cele mai reprezentative produse petrochimice:

	S.U.A.		Europa de Vest		Japonia	
	etilenă	propilenă	etilenă	propilena	etilena	propilenă
Capacitatea de producție						
1981	18,4	9,9	16,7	6,7	5,6	3,2
1990	17,2	11,0	14,7	8,8	4,4	3,2
Producția						
1981	12,3	6,1	10,3	5,6	3,6	1,5
1990	14,9	8,5	12,5	6,7	3,8	2,6

Din examinarea datelor prezentate rezultă, de exemplu, că în S.U.A., deși capacitățile de producție de la sfîrșitul acestui deceniu vor fi mai mici decît la începutul acestui deceniu, indicele de utilizare a acestora nu va atinge 87%. În țările vest-europene, unde, de asemenea, au loc importante reduceri de capacități de producție (2 mil. t/an) capacitățile de producție ce se vor mai menține în funcțiune în anul 1990 vor cunoaște un indice de utilizare de 85%. În Japonia situația este similară.

Din datele prezentate, mai rezultă că țările Orientului Mijlociu care constituiau la începutul acestui deceniu un importator de etilenă de circa 300 000 t/an (derivați de etilenă exprimați în echivalent etilenă) vor deveni la sfîrșitul acestui deceniu un exportator de etilenă la un nivel de 1,2 mil. t/an, în ipoteza că noile instalații amplasate în aceste țări vor funcționa în anul 1990 cu același indice de utilizare ca și cel prevăzut pentru instalațiile de piroliză din țările vest-europene, respectiv, cu 85%.

Etilena și derivații acesteia realizați în țările Orientului Mijlociu vor concura, datorită costurilor inerent mai reduse, produsele similare realizate în cele trei zone puternic industrializate.

În ceea ce privește propilena, pentru aceasta se prevede a fi necesare noi capacități de producție, întrucît vechile pirolize ce produceau etilena și propilena simultan au început să fie înlocuite cu instalații de piroliză a gazelor naturale, în care produsul principal, dacă nu chiar exclusiv, este etilena. Ca urmare, Japonia, la sfîrșitul acestui deceniu va fi nevoită să importe derivați ai propilenei exprimați în echivalent propilenă, la un nivel de circa 700 000 t/an. Este probabil că în a doua jumătate a acestui deceniu se vor construi noi instalații de dehidrogenare catalitică a propanului sau de separare a propilenei din gazele de rafinărie.

În ceea ce privește fracțiunea C_4, respectiv, butilenele se apreciază că consumul mondial va spori de la 3,7 mil. t în 1981 la circa 4,6 mil. t în 1990, iar pentru butadienă, de la 5,2 mil. t în 1981 la 6 mil. t în 1990.

M.L.

ECN nr. 1127/1984

Unele tendințe privind evoluția consumului de resurse energetice în țările capitaliste

După ce timp de 3 ani consecutiv (1979—1982) în țările capitaliste consumul de resurse energetice a fost în declin, în anul 1983 el a început să marcheze o tendință de creștere ce se apreciază că se va menține pînă la sfîrșitul acestui deceniu cu un indice mediu anual de circa 2%. În deceniul următor, se apreciază că acest indice va fi mai mic. În paralel cu această tendință, se prevede și tendința de trecere de la țiței la alți combustibili, astfel că ponderea țițeiului în totalul resurselor energetice, care este în prezent de circa 50% pentru aceste state, se va reduce în jurul anului 2000 la circa 40%. Consumul de gaze naturale se apreciază că va crește pînă la sfîrșitul acestui secol cu 1,5% anual, iar cel de cărbune cu 2,5% anual, cărbunele urmînd să constituie în jurul anului 2000 principala sursă de energie electrică. În ceea ce privește energia nucleară aceasta se apreciază că va crește anual cu 9% pînă în anul 1990, ca urmare a punerii în funcțiune a reactorilor nucleari în curs de construcție și cu 3% în deceniul următor, ponderea energiei provenită din centralele nucleare în anul 2000 urmînd să se dubleze, în comparație cu situația actuală.

Consumul de țiței se apreciază că va crește, de la 44,5 mil. barili/zi în anul 1983, la 48 mil. barili pe zi în 1990 și 54 mil. barili pe zi în anul 2000. Producția de țiței și gaze naturale lichefiate din țările membre OPEC se apreciază că va crește de la 18 mil. barili pe zi (cît este în prezent) la 22 mil. barili pe zi în 1990, și, respectiv, 29 mil. barili pe zi în anul 2000, în timp ce producția celorlalte țări producătoare de țiței și gaze naturale lichefiate se apreciază că se va menține practic constantă, între 21 și 22 mil. barili/zi.

Deși în S.U.A. ponderea țițeiului din totalul resurselor energetice consumate va scade de la 43% în 1982 la 39% în anul 2000 și a gazelor naturale de la 26 la 20% în aceeași perioadă, în timp ce ponderea cărbunilor va crește de la 22% la 29%, iar cea a energiei nucleare va crește de la 4% la 7%, dependența Statelor Unite de țițeiul importat va crește substanțial, de la 26% din consumul anual, cît este în prezent, la 45% în anul 2000, fenomen ce va avea ample repercusiuni asupra economiei acestei țări. Acest fenomen este determinat, în principal, de creșterea consumului de țiței al S.U.A., care de la 19 mil. barili pe zi, cît a fost în anul 1978, a scăzut la circa 15 mil. barili pe zi în anul 1983; în continuare va crește anual cu 0,5%, urmînd să atingă în anul 2000 circa 16,5 mil.barili/zi.

Nici țările capitaliste vest-europene aparținînd Pieței Comune nu se găsesc, în perspectivă, într-o situație mai bună din punctul de vedere al dependenței de țițeiul importat pentru acoperirea nevoilor energetice. Dintr-un studiu recent, rezultă că, deși în aceste țări dependența față de țițeiul importat a scăzut de la 62%, în 1973, la 32% în 1983, în anul 1990, o treime din necesarul energetic al țărilor membre ale Pieței Comune urmează a fi realizat cu țițeiul importat, în unele țări ponderea țițeiului importat depășind chiar 50% din totalul de resurse energetice necesare (Danemarca, Irlanda, Italia, Grecia și Olanda).

Conform aceluiași studiu, în anul 1990, consumul total de țiței al țărilor membre ale Pieței Comune va reprezenta 43% din totalul resurselor energetice primare, față de 48% cît a fost în 1983.

Din sporul de energie electrică ce se va realiza în aceste țări, 40% va proveni din centrale nucleare, iar 40% din centrale termice pe cărbuni.

Necesarul total de resurse energetice primare în anul 1990, exprimat în mii tone țiței echivalent pe zi, era prevăzut a atinge 1061, din care 459 reprezintă țițeiul, 194 reprezintă gazele naturale și 245 reprezintă cărbunii.

Față de acest necesar, producția de resurse energetice a țărilor menționate, exprimată în aceleași unități, se estimează a atinge 106 pentru țiței, 114 pentru gaze naturale și 178 pentru cărbuni.

Importul de țiței este estimat, în aceste condiții, la 353 mii tone zilnic în anul 1990.

M.L.

Hydroc. Proc. 5/1984

O resursă energetică căreia i se acordă tot mai multă importanță: țițeiurile și nisipurile bituminoase

În ultimii ani, țițeiurile grele și nisipurile bituminoase au început să fie privite cu tot mai mult interes din mai multe motive, cele mai importante fiind următoarele:
— multe zăcăminte de țițeiuri bituminoase și nisipuri bituminoase sînt amplasate în zone lipsite de zăcăminte de hidrocarburi (gaze naturale, țițeiuri ușoare etc.), ușor de exploatat;
— zăcămintele de țițeiuri ușoare sînt, în majoritatea regiunilor, în curs de epuizare;
— este posibilă exploatarea zăcămintelor mari de țițeiuri bituminoase cu ajutorul țițeiurilor ușoare ca solvent.
Compoziția chimică uzuală a țițeiurilor bituminoase grele și extragrele, desigur, diferă de la un zăcămînt la altul, ele conținînd, în general, foarte mici cantități de hidrocarburi volatile sau ușor distilabile, mari cantități de hidrocarburi alifatice superioare și de terpene, de asfaltene, precum și compuși ai azotului, oxigenului și sulfului în proporție semnificativă. În general, conținutul în sulf al acestor zăcăminte este de circa 3%, iar cel în vanadiu de cîteva sute pînă la peste 2000 p.p.m. Cîteodată aceste țițeiuri conțin și mici cantități de nichel și molibden. Desigur, se pune în mod inerent întrebarea de ce aceste țițeiuri sau nisipuri bituminoase nu au fost exploatate în mod sistematic pînă acum, deși a trecut mai bine de un deceniu de cînd s-a declanșat așa-numita criză a petrolului. Cauzele sînt multiple, cele mai importante fiind următoarele:
— investiția specifică pe tonă de țiței recuperat este foarte mare, ea neamortizîndu-se uneori în durata antecalculată de exploatare a zăcămîntului;
— consumul de energie pentru extracție este, de asemenea, foarte mare (în cele mai bune cazuri de un baril la 25 de barili extrași) dar de multe ori de un baril la 23—24 barili extrași;
— cheltuielile legate de protecția mediului înconjurător la extracția țițeiului și nisipurilor bituminoase sînt foarte mari.
Trecerea la utilizarea unor noi tehnologii de extracție cu consumuri energetice sensibil mai mici, în paralel cu descoperirea unor noi zăcăminte, va permite în deceniile următoare exploatarea pe scară mult mai largă a zăcămintelor de țițeiuri și nisipuri bituminoase, în condiții de eficiență economică sporită.
Zăcăminte uriașe de țițeiuri bituminoase și nisipuri bituminoase se apreciază că se găsesc în Canada, Mexic, Nigeria, Uniunea Sovietică, Venezuela, R. P. Chineză, în țările Orientului Mijlociu și în S.U.A.
Rezervele recuperabile sînt estimate la 610 mrd. barili, respectiv, 10% din rezervele existente.
După aceleași estimări, din acestea 38% se află în Venezuela, 22% în Canada și în U.R.S.S., în timp ce Mexicul, Nigeria și S.U.A. dețin împreună 11% din rezerve iar restul țărilor 7%. Aceste rezerve ar putea acoperi singure consumul mondial de energie al anului 1981 pe timp de 11 ani.

M.L

Hydroc. Proc. 5/1984

Costul instalațiilor de îngrășăminte cu azot în țările în curs de dezvoltare

Dintr-un studiu prezentat de experții UNIDO în India la începutul anului trecut cu privire la creșterea valorii de investiții la noile instalații pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot amplasate în țările în curs de dezvoltare, în care au fost analizate 14 instalații, s-au desprins următoarele aspecte:
a) cu două excepții, toate proiectele s-au realizat cu o întîrziere ce a variat între 26 și 300% din perioada de realizare inițial prevăzută din următoarele cauze:
— subaprecierea duratei reale de realizare în condițiile specifice țărilor, și în cadrul acestora, a amplasamentelor alese;
— influența procesului mondial de inflație care a dus la un șir de analize determinate de depășirea valorilor inițiale ale instalației;
— întîrzieri cu lansarea comenzilor de utilaje.
b) cheltuielile legate de construcții-montaj sînt mai reduse decît în țările industrializate, în timp ce costul utilajelor este mai ridicat decît în țările industrializate, ca urmare a faptului că majoritatea acestora sînt importate la costul lor, adăugîndu-se cheltuielile de transport, asigurări, taxe vamale etc;
c) Pentru a face comparabile valorile de investiții experții UNIDO au propus o instalație standard de amoniac cu o capacitate de producție de 1000 t/zi pe gaze naturale, precum și o instalație de uree de 1700 t/zi inclusiv utilitățile necesare funcționării acestora.
Valorile de investiții pentru aceste instalații au fost stabilite în prețuri 1978 în zona Golfului (S.U.A.) urmînd ca influențele inflației sau a localizărilor să se facă la valorile acestea cu ajutorul unor coeficienți.
Deci, în prețuri 1978, o instalație de amoniac de capacitatea amintită costă 75 mil.$, una de uree 40,0 mil.$, rezervoarele de depozitare 5 mil.$, costul total fiind de 120 mil.$. Dacă în loc de gaze naturale se folosește benzina, valoarea investiției crește cu 14%, dacă se folosește păcură cu 60%. și dacă se folosesc cărbuni, cu 100%.
Din valoarea totală a investiției, proiectarea, supravegherea și asistența tehnică costă 15%, utilajele și echipamentele 45%, iar construcțiile și montajul 30%. Restul de 10% reprezintă taxe, asigurări, dobînzi, amenajarea terenului pentru organizarea de șantier etc.
Aceasta desigur este o structură medie, care, fără abateri foarte mari poate varia de la o țară la alta și de la un amplasament la altul. Analizele efectuate cu ajutorul acestor indicatori au permis să se depisteze cu mai multă ușurință cauzele unor deficiențe locale ale unor obiecte de investiții.

M.L.

Nitrogen 149/1984

Obținerea azotului de mare puritate cu ajutorul membranelor semipermeabile

În anul 1977, compania Monsanto a confecționat și a început să utilizeze membranele semipermeabile sub forma unor fascicule tubulare pentru separarea și recuperarea hidrogenului din gazele purjate ale instalațiilor de sinteză ale amoniacului. Aceste separatoare au început să fie folosite în industria petrochimică la recuperarea bioxidului de carbon dintr-un amestec de gaze și mai recent, la separarea unui azot de mare puritate (99,9%) din aer. Printr-un fascicul tubular confecționat din membrane semipermeabile realizate din polimeri, azotul poate fi separat din aer la concentrații diferite în funcție de viteza de trecere a aerului prin separatoare. Separatoarele folosite sînt modulate, un modul fiind alcătuit dintr-o manta tubulară echipată cu un fascicul de țevi semipermeabile de 3,3 m lungime și 10—20 cm diametru. Întrucît viteza de trecere a azotului prin materialul semipermeabil folosit este mai mică decît cea a celorlalți componenți ai aerului și în special decît cea a oxigenului, azotul se concentrează în spațiul intertubular. Aceste separatoare pot funcționa la presiuni de 7—150 at la temperaturi de 0—90°C, eficiența instalației crescînd odată cu creșterea presiunii și a temperaturii, presiunea de 20 at fiind cea mai convenabilă din punct de vedere economic.
Asemenea separatoare pot fi utilizate pentru obținerea de gaze inerte necesare în debite relativ mici la diluarea unor amestecuri de gaze sau la transportul maritim al unor lichide inflamabile cînd se recomandă utilizarea unui strat de gaz inert deasupra nivelului lichidelor transportate.
O instalație standard de gaz inert de 100 Nm^3/h azot produce un azot cu o puritate de 95%, avînd 5% oxigen, conținutul în bioxid de carbon și apă fiind de sub 5 p.p.m. Dacă aceeași instalație funcționează cu un debit mai redus, puritatea azotului separat crește. Astfel, dacă instalația menționată funcționează la un debit de numai 30 Nm^3/h azotul separat are o puritate de 99%, iar dacă funcționează cu un debit de numai 15 Nm^3/h puritatea azotului separat atinge 99,9%.
Pe măsură ce crește puritatea azotului separat, crește și consumul de energie electrică. Ca urmare, costul energiei

(luînd în considerație prețul kWh în S.U.A. de 5 cenți) crește de la 2,5 cenți/Nm³ pentru azotul de 95% la 6 cenți/Nm³ pentru azotul de 99,0% și, respectiv, la 9 cenți/Nm³ pentru azotul de 99,9%.
Astfel de instalații de separare a azotului din aerul atmosferic sînt oferite de compania norvegiană Maritime Protection sub denumirea de instalații Nitrosep, întrucît majoritatea acestora sînt destinate echipării tancurilor petroliere.
Datorită faptului că instalațiile de separare Nitrosep sînt foarte compacte și ușoare (o instalație de 150 Nm³/h fără compresor ocupînd o suprafață de numai 2 m² și cîntărind 1,8 t) se preconizează extinderea utilizării acestora pe platformele marine pentru obținerea de gaze inerte, precum și în alte domenii în care sînt necesare cantități relativ mici de azot de mare puritate.

M.L.

Nitrogen nr. 149/1984

Obținerea hidrogenului la costuri cît mai reduse prezintă un interes deosebit

Creșterea prețului țițeiului în ultimii ani, pe de o parte și folosirea pe scară tot mai mare a unor țițeiuri cu un conținut mai redus de produse albe respectiv cu un raport între hidrogen și carbon mai mic, care duce prin prelucrare la cantități mari de fracțiuni grele ce nu își găsesc desfacere pe de altă parte, a dus, în paralel, la amplificarea cercetării de procedee noi pentru valorificarea acestora (procedee de hidrocracare, de hidropiroliză, de oxidare parțială sau de reducere cu vapori etc) și la urmărirea obținerii hidrogenului la costuri cît mai reduse. În R. F. Germania s-a urmărit estimarea costurilor hidrogenului obținut din diverse materii prime pe baza bilanțurilor energetice realizate în fiecare procedeu în parte, respectiv, în funcție de eficiența energetică a acestora.
În tabelul 1 se indică valoarea investițiilor în milioane mărci și a investiției specifice pe 1000 Nm³ hidrogen în mărci pentru o instalație de obținere a hidrogenului cu o capacitate de producție de 100 000 Nm³/h.

Tabelul 1

Procedeul	Investiție totală	Investiție specifică
– oxidarea parțială a gazelor naturale	146	182
– oxidarea parțială a țițeiului	158	197
– oxidarea parțială a păcurii	278	347
– gazeificarea huilei (procedeul Lurgi)	345	431
– gazeificarea cărbunelui brun (procedeul Lurgi)	389	486

Din tabel rezultă creșterea investiției totale precum și a investiției specifice pe măsura trecerii de la gaze la cărbuni. Interesante sînt și costurile hidrogenului exprimate în mărci pentru 1000 Nm³ și în mărci pe GJ așa cum rezultă din tabelul 2, ținînd seama de prețurile combustibililor și a utilităților de pe piața vest-germană din anul 1983 în mărci.

Tabelul 2

– gaze naturale		12 mărci/GJ
– țiței, 43 GJ/t	750 mărci/t	17,40 mărci/GJ
– păcură, 40,2 GJ/t	470 mărci/t	11,70 mărci/GJ
– huilă, 29, 3 GJ/t	245 mărci/t	8,40 mărci/GJ
– cărbune brun, 8,4 GJ/t	32 mărci/t	3,80 mărci/GJ
– apă de proces	3 mărci/m³	

Pornind de la aceste costuri ale materiilor prime și ale utilităților, costurile hidrogenului sînt cele din tabelul 3.

Din examinarea acestor costuri rezultă următoarele concluzii:
– deși cel mai redus cost al hidrogenului se realizează prin obținerea acestuia prin oxidarea parțială a gazelor naturale, costul hidrogenului prin gazeificarea cărbunelui brun este foarte apropiat de acesta;
– costul cel mai ridicat al hidrogenului se realizează în cazul obținerii acestuia din oxidarea parțială a țițeiului, pe locul al doilea situîndu-se procedeele de oxidare parțială a păcurii. Costul hidrogenului rezultat prin gazeificarea huilei se situează pe locul al treilea, oricum cu mult peste cel al hidrogenului obținut din gaze naturale sau cărbune brun.

Tabelul 3

Procedeul	Cost pe 1 000 Nm^3H_2 total:	din care, materii prime	Cost pentru 1GJ mărci total:	din care materii prime
Oxidarea parțială a gazelor naturale	234	60	21,80	5,60
Oxidare parțială a țițeiului	323	65	30,0	6,0
Oxidare parțială a păcurii	318	109	29,60	10,10
Gazeificarea huilei	306	141	38,50	13,10
Gazeificarea cărbunelui brun	239	160	22,20	14,80

Din alte diagrame publicate în același studiu rezultă influența capacității de producție asupra costului în mărci vest germane a 1000 Nm³ hidrogen. Astfel, la o capacitate de producție dublă decît cea avută în vedere inițial (respectiv, la 200 000 Nm³/h) cel mai mic cost al hidrogenului se realizează la gazeificarea cărbunelui brun (circa 215 mărci) față de circa 228 mărci la obținerea hidrogenului din gaze naturale, 280 mărci la obținerea acestuia prin gazeificarea huilei, 300 mărci la hidrogenul rezultat prin oxidarea parțială a păcurii și circa 315 mărci la hidrogenul obținut prin oxidarea parțială a țițeiului.
Deosebirea dintre costul hidrogenului obținut din cărbune brun și celelalte materii prime energetice menționate este și mai evidentă la instalațiile cu o capacitate de producție de 300 000 Nm³/h hidrogen, la care hidrogenul rezultat din cărbunele brun nu depășește 200 mărci/1000 Nm³ în timp ce cel rezultat din gaze naturale se situează la circa 225 mărci/1000 Nm³. Celelalte materii prime folosibile la obținerea hidrogenului duc la realizarea acestuia cu costuri mai mari.
În ceea ce privește evoluția costurilor în perspectivă acestea depind în primul rînd de evoluția prețurilor materiilor prime energetice, la care toate prognozele efectuate în ultimii ani nu au fost confirmate pe măsura trecerii timpului. Ținînd însă seama de faptul că resursele de hidrocarburi sînt oricum mai mici decît cele de cărbuni pe plan mondial, precum și de faptul că rezervele certe încă neexploatate vor duce la costuri de exploatare oricum mai mari decît cele actuale, autorii studiului au emis ipoteza că pînă la sfîrșitul acestui secol prețul gazelor naturale va cunoaște un indice mediu anual de creștere de 8%, mai mare decît cel al cărbunilor (5%) așa încît costul hidrogenului rezultat din gazeificarea cărbunilor va fi oricum mai mic decît cel rezultat din gaze naturale. Această ipoteză nu poate fi infirmată decît de situația în care apare un excedent mare de gaze naturale disponibile ce nu pot fi consumate și care va obliga pe producătorii acestora să renunțe la corelarea cu prețul țițeiului pentru a-l putea exporta la prețuri mai mici.
În ceea ce privește costul hidrogenului obținut prin electroliza apei acesta este prea mare pentru ca procedeul să fie extins. Pentru un metru cub de hidrogen se consumă circa 4,3–4,6 kWh care la un preț de 0,12 mărci/kWh duce la un cost al hidrogenului de 688 mărci/1000 Nm³ H_2, care este de apro-

ximativ trei ori mai mare decît cel al hidrogenului rezultat în prezent din gazeificarea cărbunilor sau din oxidarea parţială a gazelor naturale. Din aceste motive, hidrogenul obţinut prin electroliza apei reprezintă în prezent sub 0,5% din cel folosit pe plan mondial la sinteza amoniacului, situaţii speciale locale justificînd utilizarea lui. Astfel de excepţii sînt determinate de mari centrale hidroelectrice a căror producţie de energie nu poate fi luată de alţi consumatori. În această situaţie se află Norvegia cu o instalaţie de amoniac de 700 t/zi ce foloseşte hidrogen electrolitic, Egiptul, Canada şi India. În perspectivă, pe măsura realizării unor noi tehnologii de electroliză a apei în stare de vapori la temperaturi şi presiuni ridicate sau a altor tehnologii încă neexplorate, hidrogenul electrolitic ar putea, eventual, intra în competiţie.

M.L.

Chem. Ind. nr. 3/1984

Obţinerea etilenei din gaze naturale lichefiate (III)

În această a treia notă privind obţinerea etilenei din gaze naturale lichefiate se prezintă două variante tehnologice în care consumurile energetice sînt minime, instalaţiile fiind în ambele variante astfel echilibrate din punct de vedere energetic încît ele să nu debiteze şi nici să nu consume din afara lor energie electrică sau abur.

Marile economii energetice ce se realizează în ambele variante se bazează pe folosirea turbinelor cu gaze şi a recuperatoarelor de căldură care să preia căldura gazelor reziduale. În prima variantă căldura recuperată este valorificată sub formă de abur, aşa încît numai o mică cantitate de gaze combustibile este arsă suplimentar pentru obţinerea aburului necesar echilibrării acestuia pe întreaga instalaţie. În a doua variantă gazele evacuate din turbină sînt folosite ca aer de combustie la cuptoarele de piroliză.

În ambele variante, condiţiile de lucru au fost astfel alese încît să permită folosirea unor echipamente uzuale a căror funcţionare a fost practic verificată. Pentru optimizarea balanţei energetice s-au optimizat principalele două circuite ale instalaţiei şi anume circuitul de abur şi cel de recuperare a căldurii din gazele rezultate din cuptoarele de piroliză. Integrarea unei turbine de gaz în sistemul energetic a dus la modificarea celor două circuite, în comparaţie cu instalaţiile convenţionale.

În ceea ce priveşte circuitul de abur s-au ales trepte de presiune şi temperaturi optime pentru valorificarea optimă a căldurii ţinînd seama şi de tipurile de turbine uzuale. Folosind gazele reziduale rezultate din instalaţie drept combustibil pentru încălzirea cuptoarelor de piroliză gradul de recuperare a căldurii din gazele reziduale este maxim. Aceste gaze reziduale, care constau dintr-un amestec de hidrogen şi metan nu conţin sulf aşa încît avînd un punct de rouă foarte coborît şi o corozivitate foarte redusă, recuperarea căldurii acestora se poate face pînă la temperaturi relativ foarte coborîte. Volumul gazelor arse (din care trebuie recuperată căldura) poate fi redus prin reducerea volumului de gaze reziduale. Acesta poate fi redus, la rîndul său, prin preîncălzirea aerului destinat combustiei precum şi a combustibilului ce trebuie ars.

Prin integrarea în circuit a unei turbine cu gaze se realizează o importantă economie de energie, întrucît din întreaga cantitate de căldură ce se degajă în camerele de combustie ale turbinelor, circa 25% este transformată în lucru mecanic. Prin răcirea gazelor evacuate rezultate la 95°C se recuperează suplimentar circa 65% din căldura degajată de gazele arse. Aceste gaze care conţin în medie 16% oxigen pot fi folosite în continuare ca aer de combustie preîncălzit fie pentru cuptorul de piroliză, fie pentru boilerele recuperatoare recuperare ce reprezintă încă 6% din cantitatea totală de, căldură ce se degajă la arderea gazelor reziduale în turbina de gaze.

Randamentul termic global exprimat în procente din căldura de ardere transformată în lucru mecanic, variază pentru turbinele cu gaze între 42 şi 45% în funcţie de cantitatea de oxigen folosită faţă de numai 27% cît este randamentul termic global la o turbină cu abur.

Ca urmare este pe deplin justificată înlocuirea turbinelor cu abur cu turbine cu gaz cînd este posibil, Această înlocuire trebuie folosită în paralel cu maximizarea obţinerii aburului prin recuperarea oricărei călduri reziduale inclusiv a celei existente în gazele reziduale. Numai pe această cale instalaţia de piroliză poate să-şi asigure aburul necesar, orice trecere de la turbinele cu abur la turbinele cu gaz creînd în fond un surplus de abur care nu mai face necesară o generare suplimentară de abur pentru acoperirea nevoilor calorice ale instalaţiei.

Transferul căldurii gazelor reziduale la aerul de combustie poate fi mărit pe două căi, şi anume:

— prin folosirea la maxim a aburului pentru preîncălzirea gazelor naturale lichefiate destinate pirolizei;

— prin folosirea aburului saturat în proces la presiuni cît mai mari, ambele măsuri duc la un consum suplimentar de abur care este pe departe compensat de înlocuirea turbinelor cu abur cu turbine cu gaz. Ambele variante sînt echipate cu circuite de abur care funcţionează la patru trepte de presiune, şi anume 121 at, 42 at, 9 at şi 3,5 at. Circuitul de cea mai înaltă presiune este cel mai indicat pentru folosirea aburului în turbine. Toată căldura existentă în produsele de piroliză este recuperată la temperatura de 155°C iar căldura existentă în gazele reziduale este recuperată la temperatura de 95°C, considerînd temperatura mediului ambiant de 25°C. Orice altă căldură reziduală în afara celei folosite pentru preîncălzirea materiei prime şi aerului de combustie este recuperată sub formă de abur de înaltă presiune.

Turbina cu gaz este folosită în prima variantă pentru acţionarea compresorului de propilenă, iar gazele reziduale rezultate din turbină sînt folosite ca aer de combustie preîncălzit într-un generator de abur care asigură aburul necesar. Căldura gazelor reziduale rezultată din turbină este recuperată la temperatura de 112°C.

Întreaga cantitate de combustibil destinat cuptoarelor de piroliză este preîncălzit cu abur la temperatura de 315°C.

A doua variantă tehnologică se deosebeşte de prima prin faptul că turbina cu gaz acţionează compresorul de joasă presiune montat pe linia de prelucrare a gazelor cracate, iar gazele rezultate din turbină sînt folosite direct cu aer de combustie la încălzirea cuptoarelor de pirolitză. Dacă cantitatea de oxigen existentă în aceste gaze este insuficientă pentru încălzirea cuptoarelor de piroliză se introduce cantitatea necesară de aer suplimentar preîncălzit cu abur.

În această variantă gazele reziduale rezultate de la toate cuptoarele de piroliză la temperatura de 560°C sînt colectate şi trimise la o singură instalaţie de recuperare a căldurii. Căldura existentă în gazele reziduale de la cuptoarele de piroliză ese folosită pentru preîncălzirea aerului suplimentar. Consumul de energie pe kg de etilenă lichidă la 20 at este în kcal. următorul:

materii prime folosite	70% etan 30% propan	etan
varianta I	3 470	3 250
varianta II	3 340	3 100

Varianta II-a prezintă consumuri energetice mai mici, dar investiţia specifică este ceva mai mare. În schimb, varianta I prezintă avantajul asigurării funcţionării cuptoarelor de piroliză independent de funcţionarea turbinei cu gaz şi are o pornire mai uşoară, neconsumînd nici la pornire, abur din exterior. Ambele variante nu consumă din exterior şi nu debitează abur sau energie electrică.

M.L.

Hydroc. Proc. 2/1984

• tehnico-științifice

Noutăți în biotehnologie

O companie nord-americană de biotehnologie din Florida, denumită Petroferm, a pus la punct un biopolimer care permite transportul pe conducte pe distanțe lungi a țițeiurilor grele, ca urmare a micșorării vîscozității acestora și împiedicării formării de apă, atunci cînd aceste țițeiuri sînt amestecate cu biopolimerul realizat. Acest procedeu va crea noi condiții de transport al țițeiurilor asfaltice prin rețelele convenționale.

Trei mari companii japoneze au inițiat o colaborare pentru realizarea unui procedeu continuu de obținere a etanolului din deșeuri vegetale bogate în celuloză. După ample cercetări de laborator, în anul trecut s-a construit o instalație pilot care a costat circa 3 mil. $ și care produce 200 l/zi etanol din 720 kg deșeuri de paie de orez sau alte deșeuri vegetale.

Procedeul experimentat cuprinde următoarele faze:

— o operație de pulverizare a deșeurilor vegetale, pusă la punct de compania Toyo;

— o cultură de bacterii (mutanți realizați de compania Kyowa Nakko), care produce de două ori mai multe zaharuri fermentabile decît culturile uzuale. Cu ajutorul acestei culturi celuloza se transformă în zaharuri fermentabile;

— un procedeu enzimatic, continuu, pus la punct de compania Kureha, pentru fermentarea siropului de glucoză la etanol.

Pilotul urmează să confirme studiile de fezabilitate elaborate de cele trei companii în vederea realizării de instalații industriale de fermenție a deșeurilor celulozice la etanol. Ele speră că etanolul realizat prin acest procedeu va avea costuri atît de reduse încît va putea fi folosit ca adaos la benzinele auto în condiții eficiente din punct de vedere economic.

ECN 1130/1984

M. L

Un nou procedeu pentru fabricarea metilterțiarbutileterului și a terțiaracrilmetileterului

Compania vest-germană Erdölchemie a pus la punct un procedeu, mult mai avantajos din punct de vedere economic decît procedeele convenționale, pentru obținerea celor doi eteri (MTBE și TAME), care constă din optimizarea procesului de eterificare cu realizarea unor consumuri energetice minime.

În general, din procesul de eterificare, eterul format rezultă în amestec cu hidrocarburi și metanol, din care este dificil de separat, datorită faptului că metanolul formează cu eterii sau cu hidrocarburile amestecuri azeotropice. În procedeele convenționale de fabricare a MTBE, se recurge, fie la trecerea procedeelor de reacție printr-un scruber cu apă sau cu glicol, fie la distilarea la presiune înaltă, fiecare din aceste procedee implicînd un consum ridicat de energie.

Noul procedeu elaborat de compania menționată constă din separarea și recuperarea metanolului din produsele de reacție și reciclarea lui la sinteza MTBE prin absorbție.

Din produsele de reacție, metanolul se separă împreună cu hidrocarburile nereacționate prin trecerea acestora printr-o coloană de dezalcanizare, din care pe la partea superioară a acesteia se separă un azeotrop de metanol, alcani, alchene în timp ce, pe la baza acesteia, se separă eterul.

Vaporii ce se evacuează pe la partea superioară a coloanei sînt trecuți, alternativ, prin două turnuri de absorbție umplute cu rășini, care absorb selectiv metanolul. Cînd rășinile dintr-o coloană sînt saturate cu metanol, această coloană este trecută pe desorbție, în timp ce cealaltă coloană este trecută pe absorbție. Desorbția se face cu ajutorul unui curent de abur, condensul obținut fiind reintrodus în secția de reacție. Rășina folosită are proprietatea că asigură o desorbție rapidă la temperaturi relativ joase (10—30°C). Rășina realizată de compania Bayer purtînd simbolul ECA 02, are o capacitate de absorbție a metanolului de maxim 70% din greutatea acesteia.

În procedeul Erdölchemie de fabricare a MTBE se poate folosi o gamă largă de materii prime, în care concentrația în izobutilenă poate varia între 5 și 60% din amestecul de hidrocarburi. În mod normal, se folosește fracțiunea C4 provenită de la cracarea cu vapori, după separarea butadienei, fracțiunea în care concentrația medie de izobutilenă este de 45%.

Întrucît catalizatorul folosit în acest procedeu este sensibil la căldură, aceasta trebuie preluată cu multă atenție din proces, mai ales cînd materia primă folosită este bogată în izobutilenă. În majoritatea procedeelor de fabricare a MTBE, preluarea căldurii de reacție se realizează prin folosirea unor reactoare de eterificare echipate cu fascicul tubular, răcite cu apă. În procedeul Erdölchemie reacția de eterificare decurge într-un reactor de tip cuptor cu cuvă, confecționat din oțel carbon. Întrucît viteza de reacție la formarea MTBE scade odată cu creșterea temperaturii, pentru obținerea unui grad cît mai mare de conversie a izobutilenei la MTBE temperatura de reacție trebuie menținută cît mai jos posibil.

Pentru reacția de eterificare, excesul de metanol trebuie să fie atît de mare încît să se regăsească nereacționat atît în fracțiunea reziduală C4 separată de MTBE prin distilare cît și în MTBE produs. În procedeele convenționale, pentru obținerea de MTBE lipsit de metanol, metanolul se separă din amestec prin operații de distilare în mai multe trepte cu reciclarea amestecului de metanol — MTBE.

Procedeul Erdölchimie prezintă o serie de îmbunătățiri care, în principal, se caracterizează printr-un control simplu al procesului, fără utilizarea de reactoare cu fascicul tubular, printr-un grad ridicat de conversie a izobutilenei și prin separarea metanolului din amestecul C4 — metanol și din azeotropul metanol — MTBE prin absorbție, cu un consum energetic minim. Izobutilena este eterificată în două reactoare montate în serie, umplute cu un catalizator Bayer folosind un mic exces de metanol. Fracțiunea C4 conținînd izobutilenă este amestecată cu metanol și, după preîncălzirea amestecului rezultat, acesta este introdus în primul reactor pe la bază. Produsele de reacție sînt evacuate pe la partea superioară a primului reactor și introduse în al doilea reactor pe la bază, astfel ca izobutilena care nu a intrat în reacție în primul reactor să fie convertită în MTBE în al doilea reactor. Produsele rezultate din cel de-al doilea reactor pe la partea superioară sînt introduse în coloana de debutanizare. În această coloană, se separă MTBE pur, în timp ce pe la partea superioară se separă un azeotrop C4-metanol, care este trimis la coloanele de absorbție a metanolului. Metanolul rezultat, așa cum s-a arătat, este recuperat și reintrodus în circuit prin desorbția alternată.

Proprietățile MTBE rezultat, apt pentru a fi folosit ca adaos antidetonant la benzine, sînt următoarele:

– MTBE, % min.	97
– izooctene, % max.	1
– fracțiune C4, % max.	0,1
– butanol terțiar, % max.	0,2
– metanol, % max.	3
– dimetileter, % max.	0,1
– apă, % max.	0,1

Compoziția fracțiunii C4 rezultată ca subprodus din proces după separarea și recuperarea metanolului este următoarea:

– metanol, % max.	0,1
– dimetileter, % max.	0,1
– MTBE, % max.	0,1
– fracțiune C4 %, min.	99,7

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de MTBE avînd compoziția menționată, în cazul unei instalații cu o capacitate de producție de 100 000 t/an MTBE, prin procedeul descris, sînt următoarele pe tona de MTBE:

– fracțiune C4, conținînd 45 % izobutilenă, t	1,411
– metanol, t	0,365
– abur (6at), t	0,26
– energie electrică, kWh	4,8
– apă de răcire ($\Delta T = 10°C$), m³	12,8

În ceea ce privește procedeul Erdölchemie de fabricare a TAME, acesta este similar cu cel de obținere a MTBE, numai că folosește ca materie primă un amestec de hidrocarburi conținînd izoamilenă, ca de exemplu o fracțiune C5 parțial hidrogenată, provenind de la o instalație de piroliză ce utilizează ca materie primă gaze naturale lichefiate benzină sau motorină. Noul procedeu prezintă, în comparație cu procedeele convenționale, o serie de avantaje, dintre care, cele mai importante sînt următoarele:

– un control simplu al reacției, fără ca la procesul de eterificare să fie utilizate reactoare cu fascicul tubular;

– o mare flexibilitate a procesului cu privire la concentrația în izoamilenă a fracțiunii de hidrocarburi folosită ca materie primă;

– o eterificare simultană a amestecului de hidrocarburi conținînd olefine terțiare cu 4–7 atomi de carbon;

– atingerea unui grad ridicat de conversie a izoamilenei la TAME, ca urmare a folosirii unui catalizator de înaltă selectivitate;

– obținerea unor importante economii de resurse energetice, ca urmare a separării metanolului prin absorbție din fracțiunea de hidrocarburi C5 rezultate din proces.

TAME rezultat din proces are următoarea compoziție:

– TAME, % min.	86
– eteri C7, %max.	10
– fracțiune de hidrocarburi, %max.	0,5
– apă, %max.	0,5
– benzen, % max.	1
– metanol, % max.	0,1
– alcooli amilici terțiari, % max.	1,5

Fracțiunea de hidrocarburi rezultată ca subprodus în ipoteza în care materia primă folosită este o fracțiune C5 cu circa 20% izoamilene, are următoarea compoziție:

– metanol, %max.	1
– eteri C7, %max.	0,1
– hidrocarburi reziduale, %max.	99

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de TAME de calitatea menționată sînt următoarele:

– fracțiune C5 cu 20% izoamilene, t	4,0
– metanol, t	0,350
– abur (6 at), t	1,17
– energie electrică, kWh W	18,3
– apă de răcire (t = 10°C), m³	68

Eate de menționat faptul că se poate obține din fracțiunea C5 conținînd izoanilene un „TAME combustibil" mult mai ieftin, în care produsele de reacție nu se mai separă, renunțîndu-se astfel atît la prima distilare cît și la separarea și recuperarea metanolului. În cazul în care se urmărește obținerea unui asemenea combustibil, reacția de eterificare trebuie condusă în condiții speciale pentru evitarea formării gumelor. Procedeul descris a fost experimentat într-o instalație pilot cu o capacitate de producție de 3 t/an, timp de 2 ani. În ceea ce privește procedeul de obținerea MTBE, acesta a fost experimentat într-o instalație semiindustrială cu o capacitate de 2 500 t/an timp de aproape un an. Probele de laborator efectuate asupra rășinilor de absorbție au demonstrat că durata de utilizare a acestora este de peste 5 ani.

Compania menționată a proiectat pe baza rezultatelor obținute o instalație industrială, cu o capacitate de producție de 30 000 t/an MTBE, 15 000 t/an TAME și 6 000 t/an metilbutene.

Hydroc. Proc. 6, 1984.

M.L.

Un nou agent anticanceros

Societatea Genetech a anunțat punerea la punct a unui nou agent anticanceros care datorită potențialului terapeutic unic capătă prioritate față de ceilalți agenți anticanceroși. Produsul limfotoxin, acționează prin omorîrea selectivă a celulelor canceroase. S-au produs unele cantități din acest medicament printr-o tehnologie genetică și urmează să se facă evaluările preclinice.

ECN nr. 1135, iul. 1984, p. 13

L.B

Un procedeu de fabricare a adamantanului la preț scăzut

Societatea Idemitsu Kossan a planificat inceperea producției industriale a adamantanului pe baza unui procedeu care utilizează un nou tip de catalizator, pus la punct împreună cu societatea Idemitsu Petrochemical. Se va utiliza un procedeu continuu cu un catalizator complex pe bază de zeolit pe suport de metal cu ajutorul căruia se va obține adamantanul la un preț de cost mult mai scăzut decît prin procedeele tradiționale care utilizează catalizatori Friedel-Craft. Instalația va fi amplasată la complexul Tokuyama, va avea o capacitate de aproximativ 50 t/an și va utiliza ca materie primă fracțiunea C_5 de la instalația de cracare Tokuyama. În prezent capacitatea mondială de fabricare a adamantanului este între 50 și 100 t/an. Adamantanul este o hidrocarbură triciclică cu formula empirică $C_{10}H_{16}$.

Punctul său de topire este de 290°C unul din cele mai înalte temperaturi cunoscute pentru o hidrocarbură. Caracteristicile tipice ale adamantanului pot fi rezumate astfel: stabilitate termică bună datorită unei structuri a inelului rigidă, regulată, abilitate de lubrifiere bună datorită unei forțe foarte slabe a rețelei, un caracter lipofilic puternic datorită unei densități mari CH.

Produsul poate fi utilizat la uleiuri de lubrifiere, materiale plastice tehnice, polimeri cu performanță înaltă, produse chimice speciale, produse agrochimice și farmaceutice.

Deoarece se pot forma mulți compuși prin substituirea unui inel benzenic cu adamantan, chimia acestuia poate deveni foarte importantă ca și cea a aromaticelor.

ECN nr. 1144, sep. 1984, p. 22

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea Kali-Chemie îşi va extinde cu o treime capacitatea sa de producere a carbonatului de bariu şi de stronţiu din R. F. Germania şi Italia. Noile ins alaţii vor intra în funcţiune în anul 1985 şi vor produce calităţi speciale de carbonaţi de bariu şi stronţiu. Aceştia se utilizează la producerea feritelor pentru magneţii permanenţi, în industria de fabricare a sticlei TV, în industria chimică şi în industria electronică.

ECN nr. 1137, iul. 1984, p. 27.
L.B.

În anul 1986 instalaţia principală de fabricare a cerurilor pe bază de polietilenă de la Frankfurt a Societăţii Hoechst îşi va dubla capacitatea la peste 20 000 t/an. Instalaţia originală a fost construită astfel încît să permită o extindere rapidă. Aceste lucrări se datoresc creşterii cererilor de pe piaţa mondială.

ECN nr. 1137, iul. 1984, p. 27
L.B.

Trei societăţi din S.U.A. — Badische Corp., Rohm and Haas şi Celanese — au anunţat o extindere mare a capacităţii de producere a acidului acrilic. Societatea Badische Corp. va construi o nouă instalaţie la Freeport Texas, cu o capacitate de 68 000 t/an, care va intra în funcţiune în anul 1986. Societatea Rohm and Haas îşi va extinde, de asemenea, capacitatea la instalaţia sa de la Deer Park Texas ajungînd în anul 1987 la o capacitate totală de 100 000 t/an. În anul 1985,Societatea Celanese va mări capacitatea de producere a acidului acrilic la complexul său de la Clear Lake cu 23 000 t/an şi o nouă extindere de 80 000 t/an va intra în funcţiune în anul 1987.

ECN nr. 1137, iul. 1984, p. 27
L.B.

Societatea Glaxo din Anglia va investi 50 mil. lire pentru extinderea instalaţiilor de fabricare a ceftazidinei, care este un antibiotic injectabil pe bază de cefalosporină şi are caracteristicile necesare pentru a deveni un produs important. Acest produs va fi disponibil în Anglia, Italia şi R. F. Germania şi se va exporta şi în S.U.A. şi Japonia.

ECN nr. 138, iul. 1984, p. 18
L.B.

Societatea Kellogg Continental B.V. din Amsterdam va începe lucrările de extindere a complexului de îngrăşăminte de la Mersin, Turcia. Societatea a încheiat deja un contract pentru reconstruirea instalaţiilor de acid azotic şi sulfat de amoniu. Intrarea în producţie este prevăzută pentru anul 1986, cînd se vor obţine 1 100 t/zi acid azotic. Procedeul tehnologic utilizat va fi al societăţii Stamicarbon din Olanda.

Nitrogen nr. 151, sep.-oct. 1984, p. 12
L.B.

În Madagascar va intra în producţie, în anul 1985, la Tamatave primul complex de amoniac/uree al societăţii Les Usines d'Engrais Chimique de Tamatave. Acesta va avea o capacitate de 73 000 t/an N-amoniac şi 42 000 t/an N-uree şi va utiliza pentru producerea amoniacului tehnologia furnizată de societatea N-ReN din S.U.A., iar pentru producerea ureei, procedeul UTI (Maravic). În prezent, Madagascarul importă tot necesarul de îngrăşăminte.

Nitrogen nr. 151, sept.-oct. 1984, p. 13
L.B.

În Indonezia a intrat în funcţiune o nouă instalaţie pentru fabricarea sulfatului de amoniu cu o capacitate de 52 00 t/an, a Societăţii I. T. Petrokimia Gresik. Această instalaţie face parte dintr-un complex pentru fabricarea acidului sulfuric, acidului fosforic, superfosfatului triplu şi de recuperare a fluorului şi este în special importantă pentru că utilizează ca materie primă fosfoghipsul, care se obţine ca produs secundar la fabricarea acidului fosforic.

Nitrogen, nr. 151, sept.-oct. 1984, p. 14
L.B.

O nouă instalaţie de sulfat de amoniu cu o capacitate de 36 000 t/an N a intrat în funcţiune în Filipine la Isabel. Instalaţia face parte dintr-un complex mare de îngrăşăminte fosfatice care cuprinde o instalaţie de acid sulfuric pe bază de pirite cu o capacitate de 1 500 t/zi, două instalaţii de acid fosforic cu o capacitate de 600 t/zi P_2O_5 şi două instalaţii de îngrăşăminte complexe granulate cu o capacitate de 1 500 t/zi.

Nitrogen nr. 151, sep.-oct. 1984, p. 14
L.B.

Societatea Fertilizantes de Mexico SA (Fertimex) va începe construirea unui complex de îngrăşăminte la Lazaro Cardenas. Complexul va intra în funcţiune în anul 1985 şi va cuprinde o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de 600 000 t/an o instalaţie de acid azotic cu o capacitate de 215 000 t/an, o instalaţie de TSP/DAP cu o capacitate de 182 000 t/an P_2O_5, o instalaţie de acid fosforic cu o capacitate de 198 000 t/an P_2O_2, o instalaţie de îngrăşăminte complexe cu o capacitate de 525 000 t/an şi o instalaţie de azotat de amoniu cu o capacitate de 67 000 t/an N.

Fertilizer International nr. 187, sep. 1984, p. 17
L.B.

Societatea Haldor Topsoe Inc. din Houston, Texas reamenajează instalaţia de amoniac cu o capacitate de 256 000 t/an N de la Beaumont, Texas. Aceste lucrări se fac cu scopul de a reduce consumul de energie cu aproximativ 10% şi de asemenea de a creşte capacitatea de producţie cu 10%. Instalaţia va intra în funcţiune în anul 1985.

Fertilizer Internaţional nr. 187, sep. 1984, p. 17
L.B.

Datorită creşterii rapide a cererii de îngrăşăminte lichide din Israel, societatea Fertilizer and Chemicals din Haifa, a triplat capacitatea de producţie a amoniacului lichid de la 130 000 t/an la 600 000 t/an în ultimele 10 luni. De asemenea a mărit capacitatea de producţie a ureei de la 33 000 t/an la 40 000 t/an.

Fertilizer International nr. 187, sep. 1984, p. 1—7
L.B.

Societatea Nokia Chemicals şi Enichimica Secondaria s-au angajat să proiecteze o instalaţie pentru fabricarea borohidrurii de sodiu în Scandinavia. Instalaţia s-a estimat că va costa 10 mil. dolari şi va avea o capacitate de 5 000 t/an. Produsul este un agent de reducere foarte puternic pentru albirea celulozei. În prezent în Scandinavia nu se produce borohidrură de sodiu, dar se importă aproximativ 5 000 t/an în special din S.U.A. Instalaţia va intra în producţie în anul 1986.

ECN nr. 1144, sep. 1984, p. 33
L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

Un complex chimic uriaș pentru prelucrarea gazelor naturale a fost pus în funcțiune în anul trecut în Uzbechistan unde, după eliminarea și recuperarea sulfului la nivel de 300.000 t/an, gazele naturale sînt folosite pentru fabricarea de îngrășăminte chimice, fibre sintetice și materiale plastice. În anul acesta la Mubarek se va pune în funcțiune o a doua instalație de recuperarea sulfului din gaze, cu o capacitate de producție de 400 000 t/an.

★

În anul trecut, în primul trimestru au fost puse în funcțiune în Uniunea Sovietică trei noi mari complexe de îngrășăminte chimice.

Primul, cu o capacitate de producție de 369 000 t/an N sub formă de amoniac a fost construit la Chirchik în Uzbechistan în colaborare cu compania japoneză Toyo Engineering. În afara îngrășămintelor complexe realizate în noul combinat de îngrășăminte chimice, acesta mai aprovizionează cu amoniac și uzinele de îngrășăminte de la Almalik, Samarkand, Hardzu și Djiambul.

Pentru producerea de îngrășăminte complexe, la începutul anului trecut au mai fost puse în funcțiune noi instalații la Rossoh și la Novgorod.

★

La Omsk, în vestul Siberiei, a fost pusă în funcțiune în anul trecut una dintre cele mai mari instalații pentru prelucrarea hidrocarburilor aromatice. Un complex similar a fost pus în funcțiune la Ufa în sudul Uralilor, cu concursul companiei franceze Technip.

Fiecare din cele două complexe dispun de o capacitate de producție de 125 000 t/an benzen, 165 000 t/an paraxilen și 165 000 t/an ortoxilen.

Paraxilenul rezultat de la cele două instalații este destinat fabricației de fibre poliesterice pentru care Uniunea Sovietică dispune de o capacitate de producție de dimetiltereftalat de peste 300 000 t/an.

În paralel cercetătorii sovietici au pus la punct și un procedeu propriu de fabricare a acidului tereftalatic pentru care, în anul trecut, în colaborare cu compania japoneză Hitachi s-a construit la Moghilev o instalație pilot. După experimentări, acest procedeu va fi utilizat într-o instalație industrială de fabricarea acidului tereftalatic cu o capacitate anuală de producție de 12 000 t.

★

La Severodonețk a fost pusă în funcțiune în anul trecut o instalație de sinteză a metanolului cu o capacitate de producție de 100 000 t/an. Această instalație folosește ca materii prime gazele reziduale provenite de la o instalație de piroliză care mai înainte erau arse la faclă. Prin valorificarea lor în sinteza metanolului se economisesc anual peste un milion de ruble.

★

Cele mai mari instalații pentru fabricarea de îngrășăminte complexe NPK din lume sînt în funcțiune în Uniunea Sovietică. Două din acestea au fost puse în funcțiune la sfîrșitul anului 1983 la Krasnodar și la Melenz, iar cea de-a treia ce se construiește în Ucraina la Rozdol va fi pusă în funcțiune în anul acesta. Fiecare din cele trei instalații dispun de o capacitate de producție de 113 t/oră îngrășămînt complex de tip 17—17—17 pe bază de azotat de amoniu, fosfat mono sau diamonic și clorură de potasiu. Instalațiile au fost realizate în colaborare cu firma franceză de engineering Speichim, pe baza unei licențe GESA.

În fiecare din cele trei instalații, obținerea unor soluții concentrate de azotat de amoniu din acid azotic de 55% și amoniac lichid, este integrată în procesul de granulare.

Granularea se realizează cu ajutorul unor reactoare de tip conductă, care asigură pe de o parte randamente ridicate iar pe de altă parte consumuri specifice energetice foarte reduse. Totodată, instalațiile GESA sînt echipate cu un sistem de scrubere care împiedică poluarea oricărui afluent lichid, de azotat de amoniu.

La probele de punere în funcțiune a primelor două instalații, s-a constatat că ele dispun de o capacitate de producție de 130 t/oră fiecare iar randamentul de prelucrare al materiilor prime depășește 99,5%.

★

În anul 1983, producția de îngrășăminte chimice a Uniunii Sovietice a crescut, în comparație cu anul 1982, cu 11%, atingînd 29,7 mil. t elemente nutritive. Din întreaga producție, circa 77%, respectiv, 23 mil. t elemente nutritive au fost destinate consumului intern, cantitate care reprezintă un spor de consum de 2,8 mil. t față de anul 1982.

În primul trimestru al anului 1984, producția sovietică de îngrășăminte a atins 7,7 mil. t elemente nutritive, ceea ce reprezintă o creștere de 5%, față de aceeași perioadă din anul 1983.

În anul trecut, a început în Uniunea Sovietică experimentarea folosirii în culturile de legume, fructe și bumbac a unui nou piretroid sintetic, realizat de compania Shelle, și anume, a alfametrinului. Acesta, comercializat sub denumirea de Fastac, va înlocui un piretroid sintetic mai vechi (Ripcordul), datorită faptului că noul produs are un spectru mai larg de control, este mai puțin toxic față de insectele utile, și poluează în măsură mult mai redusă mediul înconjurător față de vechiul produs.

În anul trecut, a fost pus în funcțiune în Turkmenia un nou complex de îngrășăminte azotoase, care dispune de o instalație de amoniac cu o capacitate de producție de 132 000 t/an N, o instalație de acid azotic, cu o capacitate de producție de 360 000 t/an, precum și o instalație de azotat de amoniu cu o capacitate de producție de 151 000 t/an N. Noul complex va utiliza gaze naturale din rezervele ce se află în sudul Turkmeniei.

R. P. CHINEZĂ

În provincia Anhui a fost descoperit un important zăcămînt de pirită ce are un conținut de 33% sulf. Straturile de pirită din acest nou zăcămînt au grosimi ce variază între 20 și 34 m. Uzina de negru de fum de la Fushun se modernizează și își mărește capacitatea de producție cu concursul unor întreprinderi iugoslave care vor livra tehnologia și parțial echipamentul necesar.

R. S. CEHOSLOVACĂ

La Zilina în Slovacia se construiește o nouă instalație de polimetacrilat de metil cu o capacitate totală de producție de 10 000 t/an, din care 6000 t/an polimer de uz general și 4000 t/an polimer optic. Polimetacrilatul de metil de uz general se va obține printr-un procedeu de polimerizare continuă în masă pentru care s-a obținut licența companiei Polymer Technology Ing., iar pentru foliile optice se va folosi procedeul de polimerizare C & F Chimie.

Instalația de la Zilina de polimer de uz general este a doua instalație în lume ce folosește tehnologia PTI, prima fiind pusă în funcțiune în S.U.A., la o capacitate de producție de 12 000 t/an în anul 1983.

Se afirmă că acest procedeu prezintă în comparație cu celelalte procedee uzuale cea mai mică investiție specifică, cele mai reduse consumuri energetice și cele mai mici cantități de noxe în mediul înconjurător.

M.L.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Fotooxidarea antracenului. Fotoiradierea antracenului în benzen, în prezenţa oxigenului, conduce, în principal, la fotodimeri şi la foarte puţine produse oxigenate. Similar, o iradiere a antracenului în brombenzen produce 9,10-antrachinonă, cu un randament ridicat. Se constată că randamentul în antrachinonă creşte în cazul în care reacţia decurge în solvenţi care conţin atomi grei (brombenzen, *p*-dibrombenzen,1,3,5-tribrombenzen, 1-brompropan şi dibrommetan). Din punct de vedere cantitativ, randamentul de antrachinonă este proporţional cu suma pătratelor parametrilor de cuplare spin-orbital ai moleculelor de solvent. Această relaţie sugerează existenţa unui efect exterior al atomilor grei saupra fotooxidării antracenului.

TOSHIMA, N., SUGANO, T. HIRAI, H., Can. J. Chem., 62, nr. 10, oct. 1984, p. 2047—2053.

T.S.

Studii spectroscopice asupra compatibilităţii unor molecule mici în polimeri. S-a pus la punct o tehnică spectroscopică ce permite studierea compatibilităţii şi stabilităţii unor molecule mici în polimeri. Tehnica a fost aplicată în cazul a şase polimeri de diferite concentraţii în *n*-butil-9-diciano-metilen-fluoren-4-carboxilat (BDFC). S-a evaluat absorbţia electronică a moleculei de BDFC în filme polimerice, în funcţie de concentraţie şi de temperatură. S-a utilizat deviaţia de absorbţie a BDFC, în raport cu proprietăţile moleculare de absorbţie, ca măsură a incompatibilităţii (separare de fază). S-a constatat că, în cazul acestor molecule mici, compatibilitatea cu polimeri halogenaţi şi polimeri donori de electroni este maximă.

LOUTFY, R. O. şi ONG, B. S., Can. J. Chem., 62, nr. 11, noiem. 1984, p. 2546—2551.

T.S.

Noi rezultate în domeniul studiului sistemelor oscilante Belousov-Jabotinskii, 5. Studiul calorimetric al sistemului oscilant bromat — acid malic — catalizator. Autorii au efectuat studiul calorimetric al sistemului oscilant acid malic—bromat—acid sulfuric şi catalizator (Ce^{3+}, respectiv Mn^{2+}) şi au calculat căldura de reacţie; valoarea acesteia din urmă este de 329,5 ± 12,7 kJ, raportat la 1 mol bromat. Ei au comparat datele calorimetrice ale sistemului oscilant Belousov-Jabotinskii cu acid malonic, respectiv acid malic, şi au tras concluzii cu privire la chimismul proceselor ce au loc.

UNGVÁRAINÉ-NAGY, ZS. şi KÖRÖS, E., Magy. Kém. Folyóirat, 90. nr. 9 sept. 1984, p. 393—395.

A.W.

Adsorbţia ciclododecilmetanoatului şi cicloundecilmetanoatului de sodiu la interfaţa aer/apă. S-au măsurat tensiunile superficiale ale soluţiilor apoase de ciclododecilmetanoat de sodiu şi de cicloundecilmetanoat de sodiu, operînd la 25°C, în soluţii tampon de carbonat şi bicarbonat de sodiu şi la o concentraţie constantă în ioni de sodiu. Valorile astfel obţinute au fost utilizate pentru determinarea energiilor libere standard de adsorbţie, a suprafeţelor de saturare cu ioni tensioactivi şi a concentraţiilor critice a miceliilor acestor compuşi. Măsurători similare au fost efectuate pentru soluţii de dodecanoat de sodiu. Energia liberă standard de adsorbţie a grupării CH_2 localizate în inelul cicloalchil macrociclic pare să urmeze „regula lui 2" (-RTln2) care este valabilă pentru agenţii ionici tensioactivi cu lanţuri liniare.

SPITZER ,J. J., Can J. Chem, 62, nr. 11, noiem. 1984, p. 2359—2363

T.S.

Un nou fenomen de transport. Transportul intensificat în membrană datorită prezenţei unui electrolit. A fost studiată influenţa polielectroliţilor şi contraionilor lor asupra transportului unui cromofor într-o celuloză. Polielectroliţii intensifică transportul unui cromofor prin membrană de celuloză, similar intensificării transportului prin prezenţa unei sări simple. Intensificarea transportului este diferită în cazul diferitor specii de contraioni. O cauză este diferenţa între valorile constantelor de disociere ale polielectroliţilor cu diferite specii de contraioni. Dependenţa unui asemenea transport de diferite specii de contraioni sugerează un nou tip de fenomen de transport care ar putea da informaţii folositoare pentru un model de transport în membrane celulare din sisteme biologice.

NANGO, M., OHTA, S., MAEKAWA, M., KATAYAMA, A. şi KUROKI N., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 9, sept. 1984, p. 2366—2370.

E.B.

Proprietăţile electrochimice ale adriamicinei adsorbite pe suprfaţa unui electrod de mercur. A fost cercetată comportarea electrochimică a adriamicinei adsorbite pe un electrod picător de mercur, folosind voltametria ciclică d.c. şi a.c. şi alegînd chinizarina drept compus-model. Ambii compuşi sînt adsorbiţi puternic de suprafaţa electrodului, cu planurile ciclurilor aromatice orientate paralel faţă de suprafaţa mercurului. Rezultă două unde de reducere. Unda atribuită părţii de chinonă din adriamicina adsorbită a fost interpretată prin teoria reacţiei redox care se produce la suprafaţă în două etape. Au fost determinate proprietăţile termodinamice şi cinetice ale reacţiei redox electrochimice ale adriamicinei adsorbite (potenţialele standard redox formale, constantele de formare a semichinonei, constantele de vitează de transfer de sarcină ale reacţiei redox de la suprafaţă, pentru partea de chinonă). A fost studiată şi a doua undă, care apare la un potenţial mai negativ decît unda pentru partea de chinonă.

KANO, K., KONSE, T., NISHIMURA, N. şi KUBOTA, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 9, sept. 1984, p. 2383—2390.

E.B.

Migraţia superficială a formelor de izocianat pe catalizator de Pt/SiO_2. Migraţia complexului de suprafaţă NCO pe Pt/SiO_2 a fost studiată de autori prin metoda spectroscopică în IR. Mersul migraţiei poate fi urmărit pe baza variaţiei intensităţilor benzilor de absorbţie de la 2180 cm^{-1} (Pt—NCO) şi 2310 cm^{-1} (Si—NCO). NCO superficial a fost produs prin adsorbţia acidului izocianic (HNCO). Pentru comparaţie, autorii au studiat şi adsorbţia HNCO pe SiO_2. Migraţia NCO a fost studiată în diferite condiţii. S-a încercat şi punerea în evidenţă a migraţiei NCO ce are loc prin faza gazoasă; potrivit experienţelor autorilor, NCO nu migrează prin faza gazoasă. Ei au stabilit că adsorbţia disociativă a HNCO pe Pt/SiO_2 are loc încă la 190 K, fapt indicat de apariţia benzii intense de la 2180 cm^{-1}. Cu creşterea temperaturii, la 2310 cm^{-1} se formează o nouă bandă, care indică migraţia NCO de pe Pt pe SiO_2. Datele obţinute de autori arată că oxigenul adsorbit în prealabil măreşte considerabil stabilitatea formei superficiale Pt-NCO şi favorizează migraţia NCO de pe Pt pe suportul de SiO_2.

BÁNSÁGI, T., RASKÓ, J. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, 90, nr. 8, aug. 1984, p. 345—351.

A.W.

Comportarea complexului de suprafaţă NCO pe suprafaţe de Rh(111) şi de Rh policristalin. Adsorbţia şi disocierea de suprafaţă pe suprafaţă de Rh a acidului izocianic (HNCO) au fost studiate prin spectroscopie electronică Auger, de pierdere de energie de electroni şi de desorbţie termică. Determinările de desorbţie termică au permis să se identifice trei stări diferite ale HNCO adsorbit pe suprafaţa de Rh(111) şi pe placa de Rh: 1. HNCO adsorbit fizic, care se desoarbe la 130 K; 2. HNCO chemosorbit, care se desoarbe la 200 K; 3. HNCO adsorbit disociativ, care la temperaturi superioare se descompune în diverse produse. Produsele formate sînt: H_2 (T_p = 280 K). CO(T_p = 450—480 K)·N_2(T_p = 670 K şi 790 K) şi mici cantităţi de NH_3 (Tp = 415 K). Formarea de N_2 nu a fost observată pînă la 900 K în cazul plăcii de Rh. Acest fapt se poate datora contaminării cu bor, care, la temperaturi mai ridicate, difuzează la suprafaţă şi dă naştere cu azotul la specii de suprafaţă foarte stabile. Adsorbţia de HNCO a dat la 100 K, în domeniul transferurilor de energie, o pierdere intensă de energie

la 10,4 eV şi una mai puţin intensă la 13,5 eV. Din comportarea acestor vîrfuri la temperaturi mai ridicate autorii au tras concluzia că disocierea izocianatului (NCO) adsorbit în azot şi CO adsorbiţi începe într-o măsură sesizabilă încă la 150 K şi are loc complet la 360—380 K.

KISS, J. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 9. sept. 1984. p. 406—414.

A.W.

Adsorbţia NO şi CO, interacţiunea lor de suprafaţă şi formarea de NCO pe zeolit PdY. Autorii au studiat prin metoda spectroscopică în IR speciile de suprafaţă formate pe zeolitul PdY supus unor tratamente preliminare diferite, în cursul reacţiei NO + CO. O atenţie deosebită s-a acordat formării de NCO. Conform rezultatelor obţinute la studiul adsorbţiei NO, cristalitele Pd preparate prin reducerea PdY la temperaturi ridicate pot fi oxidate de NO chiar la 193 K. În urma interacţiunii de suprafaţă dintre NO şi CO s-a constatat formarea complexului mixt $Pd\begin{matrix}NO\\CO\end{matrix}$. Benzile caracteristice complexului mixt au apărut în spectru începînd de la 193 K. Deşi complexul mixt este extrem de nestabil. în prezenţă de NO şi CO este capabil de existenţă pe suprafaţă cele puţin pînă la 423 K. În cursul reacţiei care are loc între NO şi CO la 473—673 K, în spectru a apărut o nouă bandă la 2280 cm^{-1}, care a fost atribuită vibraţiilor asimetrice de valenţă ale complexului de suprafaţă NCO (izocianat). Întrucît adsorbţia HNCO (acidului izocianic) pe zeolitul HY a provocat apariţia aceleiaşi benzi, iar pe HY nu s-a format complexul NCO în reacţia NO + CO, autorii au presupus că NCO se formează pe Pd şi migrează pe ionii Al^{3+} necoordinaţi ai scheletului zeolitic.

RASKÓ, J. şi SOLYMOSI, F., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 9, sept. 1984, p. 422—432.

A.W.

Mecanisme de reacţie pentru acetamide substituite. Operînd cu soluţii de acid sulfuric de concentraţii variind între 0 şi 91% s-au studiat reacţiile catalizate acid ale acetamidei, N-*terţ*-butilacetamidei şi mai multor N-benzilacetamide parasubstituite (3=H, 4=CH_3, 5 = OCH_3, 6 = Cl, 7 = NO_2) în funcţie de aciditate şi temperatură. Analiza produselor de reacţie şi a curbelor vitezelor de reacţie în funcţie de aciditate relevă faptul că faţă de natura substratului sînt posibile patru tipuri de mecanisme în regiuni diferite de aciditate, şi anume: două mecanisme de hidroliză de tip A-2, care implică o rupere N-acil a substratului (cu participarea uneia sau a mai multor molecule de apă în etapa determinantă), o hidroliză de tip A-1, cu o rupere N-acil şi o sulfonare urmată de hidroliză. Aceste concluzii sînt susţinute de trei studii cinetice complementare bazate pe parametrii de hidratare, pe coeficientul de aciditate al etapei determinante şi pe aciditatea în exces.

DRUET, L. M. şi YATES, K., Can. J. Chem., **62**, nr. 11, noiem. 1984, p. 2401—2414.

T.S.

Influenţa acidului boric asupra vitezei şi echilibrului formării bazei Schiff din salicilaldehidă. Hidroliza bazelor Schiff derivate din α-hidroxicetone şi salicilaldehidă este mult influenţată de acid boric adăugat. Intermediar se formează un complex borat-bază Schiff. Deoarece formarea bazei Schiff este reversibilă în soluţie apoasă şi bazele Schiff sînt stabile în prezenţa unui exces de amină, este bine ca reacţia de complexare să fie studiată în condiţii de echilibru. În studiul prezentat a fost examinată în aceste condiţii formarea unei baze Schiff din salicilaldehidă şi 2-metoxietilamină (sau glucinat), în soluţie apoasă, atît în prezenţă cît şi în absenţă de acid boric. Au fost stabilite constantele de formare pentru ambele cazuri, precum şi constantele de echilibru pentru reacţia de complexare borat-bază Schiff. Structura complexului a fost dedusă pe baza spectrelor în UV. S-a dedus că acidul boric accelerează formarea bazei Schiff. S-a stabilit mecanismul reacţiei de formare a bazei Schiff, intermediar fiind complexul borat-bază Schiff.

NAGAMATSU, H., OKAYAMA, T. şi FUENO, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 9, sept. 1984, p. 2508—2514.

E.B.

Cinetica interacţiunii solut-solvent în soluţia apoasă de butil-carbinol stabilită prin metode ultrasonice. Într-o serie de studii ultrasonice în soluţii apoase de neelectroliţi, autorii au găsit că diferite absorbţii ultrasonice apar în domeniul de frecvenţe MHz, funcţie de structura solutului. Ele au fost interpretate în lumina teoriei convenţionale a relaxării. Pentru a analiza relaţia între proprietăţile ultrasonice şi structurile solutului, autorii au ales butilcarbinolul (dietilenglicol-monobutil-eter) ca solut şi au comparat rezultatele obţinute cu cele pentru alte soluţii. Absorbţiile ultrasonice au fost în domeniul de frecvenţe 4,5—220 MHz, vitezele sunetului de 2,5 MHz, concentraţiile soluţiilor apoase de butilcarbinol au fost în domeniul 0,497—3,00 mol dm^{-3}, iar temperatura de 25°C. S-a observat un singur proces relaxional, care a fost interpretat ca perturbarea echilibrului $AB \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\longleftrightarrow}} A + B$, unde A este solutul, iar B este solventul, în cazul de faţă apa. Au fost stabilite valorile vitezelor de reacţii k_{12} şi k_{21} ($3{,}4 \cdot 10^7$, respectiv $2{,}0 \cdot 10^8$ $dm^3mol^{-1}s^{-1}$), modificarea standard al volumului, ΔV^0 (0,32 cm^3mol^{-1}). şi modificarea standard a entalpiei ΔH^0 (5,4 kJ mol^{-1}). Pe baza experimentărilor ultrasonice pentru o serie de soluţii de alcooli şi eteri se conclude că structura solutului influenţează caracterul de absorbţie ultrasonică: în soluţii în care solutul are hidrofobicitate relativ mică apare un singur proces relaxionul, în timp ce relaxări duble apar odată cu creşterea hidrofobicităţii solutului.

NISHIKAWA, S. şi SHIBATA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 9, sept. 1984, p. 2357—2360.

E.B.

Comportarea catalizatorilor de Ni la pasivarea cu acizi graşi liberi. În această lucrare se verifică posibilitatea de a prepara catalizatorul de Ni pe un suport pasivat cu acizi graşi liberi. S-a demonstrat că reactivitatea sistemului de catalizator Ni—NiO faţă de acizii graşi cu formare de săpunuri de Ni este mult mai mare decît cu NiO sau Ni singuri. Reacţia decurge în trei faze, şi anume: faza de amorsare, faza de descompunere şi faza de creştere continuă. Faza a treia urmează o cinetică de ordinul zero. Activitatea catalizatorului de Ni pasivat cu acizi graşi depinde de gradul de reducere.

ZAJIC, J., FILIP, V. şi BAREŠ, M., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 10. oct. 1984, p. 389—392.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Titrarea amperometrică a platinei(IV) cu taliu(I). Determinarea platinei în catalizatorii de platină—aluminiu. A fost elaborată o nouă metodă de titrare amperometrică a platinei(IV) cu taliu(I). Determinarea punctului de echivalenţă pe curba de oxidare a taliului (I) se face folosind un electrod indicator din platină. Curbele cinetice ale reacţiei platină(IV) — taliu(I), indică valorile concentraţiilor optime pentru efectuarea determinării prin titrare directă. Se descrie metoda de analiză aplicată pentru determinarea platinei în catalizatorii de platină-aluminiu.

DAKAŞEV, A., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 9, sept. 1984, p. 402—404.

G.G,

Utilizarea unor săruri de argint ale acizilor sulfonici aromatici în cromatografia în strat subţire. Au fost sintetizate opt săruri de argint ale acizilor sulfonici aromatici, care s-au utilizat pentru impregnarea suportului pentru cromatografie în strat subţire. S-au verificat experimental caracteristicile cromatografice ale sărurilor sintetizate în separarea esterilor metalici ale acizilor graşi, în funcţie de gradul lor de saturare şi de conţinutul de izomeri *eis-* şi *trans-*. Metoda de separare cromatografică cu ajutorul săru-

rilor de argint obținute s-a dovedit simplă și precisă, fiind recomandată pentru efectuarea controlului în procesul de producere a uleiurilor hidrogenate.

ILINOV, P. și DIMOV, S., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 9, sept. 1984, p. 396—398.

G.G.

Măsurarea optică a parametrilor de proces cu ajutorul senzorilor optici de fluorescență. Acești senzori numiți și optode permit, pe baza unor interacțiuni fizice, respectiv chimice, între molecule fluorescente adecvate și moleculele substanței de determinat, măsurarea continuă a unor mărimi ca *p*H, presiuni parțiale de O_2, respectiv de CO_2. Senzorul propriu-zis constă dintr-un film indicator cu grosimea de cîțiva μm. separat printr-o membrană optic izolatoare, permeabilă pentru substanța măsurată (sau pentru o substanță mediatoare) de probele analizate (lichide sau gazoase). Substanța măsurată difuzează din probă în filmul indicator și interacționează cu moleculele fluorescente. În felul acesta este influențată intensitatea sau distribuția spectrală a spectrelor de excitație, respectiv de emisie ale moleculelor de indicator. Aceste variații pot fi detectate prin fotoreceptoare indicate. Astfel, pentru măsurarea p_{O_2} se pretează indicatori, a căror fluorescență este stinsă de oxigenul molecular. Prin intercalarea unor reacții catalizate enzimatic se pot determina selectiv cu ajutorul acestor senzori și parametri de metabolism, ca de pildă, concentrații de glucoză și de lactat. Dar nici determinarea fluorescent-optică de presiune și temperatură nu întîmpină greutăți principiale. Articolul se încheie prin considerații comparative cu tehnici de măsură convenționale (de exemplu electrozi). Astfel sînt scoase în relief diferite avantaje și trăsături speciale ale senzorilor fluorescent-optici, care fundamentează utilizarea lor în domenii tehnice și ecologice pentru noi procedee analitice.

OPITZ, N., Chem. Ind., **107**, (XXXVI), nr. 11. noiem. 1984. p. 742—744.

A.W.

Aparat polarografic și spectrofotometric de analize în serie pentru controlul uniformității conținutului de substanță activă în produsele farmaceutice. Autorii au elaborat un analizor de rutină cu detecție polarografică și spectrofotometrică. Aparatul accelerează testele de uniformitate a conținutului de substanță activă, care constituie sarcina laboratoarelor de control de calitate de la fabricile de medicamente. În vederea asigurării vitezei și preciziei de analiză cerute, au fost combinate unele proprietăți avantajoase ale analizoarelor cu flux continuu de soluție respectiv discrete. Funcționarea analizorului a fost verificată pe diverse produse farmaceutice conținînd diazepam, netrazepam, spironolactonă și piridinolcarbamat, cu rezultate satisfăcătoare. Sistemul poate fi asamblat cu ușurință din cîteva unități disponibile în comerț și cîteva confecționabile din resurse locale. Problema deloc ușoară a eliminării oxigenului dintr-un sistem dinamic, înainte de determinările polarografice, a putut fi soluționată printr-o metodă foarte simplă.

FEHÉR, ZS., HORVAI, GY., NAGY, G., NIEGREISZ, ZS., TÓTH, K. și PUNGOR, E., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 8, aug. 1984, p. 377—382.

A.W.

Determinarea spectrofotometrică a fenolilor din aer. Lucrarea prezintă o metodă de determinare a fenolului din aer, bazată pe reacția de cuplare oxidativă a benzidinei și fenolului, utilizînd ca oxidant un amestec fericianură de potasiu—dicromat de potasiu, în mediu de carbonat de sodiu (*p*H de 10,5—11,5). Compusul colorat format este extras în alcooli superiori și utilizat pentru determinarea spectrofotometrică a fenolului, la nivelul de sub micrograme. Extractul în *n*-pentanol prezintă un maxim de absorbție la 535 nm. Legea Beer este respectată în domeniul 4—70 μg fenol. Absorbtivitatea molară și sensitivitatea Sandell au valori de $3{,}05 \cdot 10^{41} \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ și, respectiv, 0,0029 $\mu g/cm^2$. S-au determinat condițiile optime pentru reacția oxidativă de culoare.

BAVEJA, A. K. și GUPTA, V. K., J. Indian Chem. Soc. **61**, nr. 4, apr. 1984, p. 348—350.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza ruginei verzi II ($Fe_1^{III} - Fe_2^{II}$) și transformarea ei spontană Fe_3O_4. Recent, autorii au arătat că γ-FeO(OH) este transformat în Fe_3O_3 prin adsorbție de ioni Fe^{II}. Alți intermediari în procesul de coroziune și la oxidarea unor soluții apoase conținînd ioni Fe^{II} sînt precipitate verzui numite „rugini verzi". Ele sînt formate prin oxidarea cu aer a ionului Fe^{II} dizolvat, în prezență de ioni SO_4^{2-} sau ioni halogenură, la valori de *p*H neutru sau slab alcaline și, prin oxidare ulterioară, trec în oxizi sau oxihidroxizi de fier. În prezență de ioni halogenură rezultă rugina I, iar în prezență de ioni sulfat se formează rugina II. În articolul prezentat se descrie o nouă sinteză pentru obținerea de rugină verde II, cu compoziție bine definită. Acest compus pur a fost obținut prin oxidarea cu aer a unei soluții apoase conținînd ioni Fe^{II} (0,05 mol dm^{-3}) și SO_4^{2-} (0,3 mol dm^{-3}), la *p*H 6,8 și 25°C. El are compoziția $(Fe^{3+})_2\ (Fe^{2+})_2\ (SO_4^{2-})\ (OH^-)_{5-2n}\ (O^{2-})_n$ și a fost desemnat rugina verde II ($Fe_1^{III} - Fe_2^{II}$). La 50—75°C, în tamosferă de azot, trece spontan în Fe_3O_4. Aceasta sugerează că rugina verde II poate fi transformată în Fe_3O_4 nu numai prin oxidare, ci și spontan, fără reacție de oxidare.

TAMAURA, Y., YOSHIDA, T. și KATSURA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 9, sept. 1984, p. 2411—2416.

E.B.

Despre clorurarea substanțelor conținînd oxid de aluminiu în prezență de carbon solid (carboclorurare). Drept un factor decisiv al vitezei de transformare a probelor de metacaolin—cărbune cu clor s-a dovedit a fi modul de preparare a probelor. Astfel o probă de metacaolin impregnată cu cărbune de zaharoză este mult mai reactivă decît amestecul corespunzător, preparat mecanic, de metacaolin-cărbune de zaharoză. În schimb, o influență esențială a tipului de cărbune (de zaharoză, de lemn, respectiv cărbune activ) în amestecurile preparate mecanic nu a putut fi pusă în evidență. Probele impregnate de metacaolin—cărbune de zaharoză devin și mai reactive dacă înainte de clorurare sînt comprimate izostatic. Curbele de transformare a probelor impregnate prezintă după timpi de reacție scurți, cu viteze de transformare mari, platforme de saturare, ale căror nivele cresc cu temperatura și presiunea parțială a clorului. Izoterme de transformare de acest tip au fost găsite și la clorurarea diferitelor amestecuri de metacaolin—cărbune și a comprimatelor La adaosuri de CO la sistemul de reacție metacaolin—cărbune—Cl_2se constată grade de transformare mai mari, în raport cu sistemul fără CO, care se compun aproape aditiv din gradele de transformare ale sistemelor individuale C/Cl_2 și CO/Cl_2. La clorurarea probelor impregnate de metacaolin—cărbune de zaharoză cu CCl_4, respectiv $COCl_2$ se constată, după o scădere a gradului de transformare, la ridicarea temperaturii (la CCl_4 de la 1040 K, la $COCl_2$, de la 973 K) grade de transformare mai mari decît în sistemul corespunzător fără cărbune și chiar mai mari ca în sistemul cărbune/Cl_2. Cărbunele este un partener de reacție și la carboclorurarea cu CCl_4, respectiv $COCl_2$. Se trec în revistă ipotezele privind mecanismul carboclorurării, scoțîndu-se în evidență interacțiunea cărbune/clor. Într-o ipoteză personală a autorilor, se accentuează importanța unor specii reactive de CCl_x pentru carboclorurare.

BLUMENTHAL, G., WEGNER, G. și LÜCK, R., Z. Chem., **24**, nr. 8, aug. 1984, p. 277—286.

A.W.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Obținerea pentaoxidului de niobiu pentru scopuri optice. În obținerea materialelor de înaltă puritate pentru scopuri optice, prezintă o deosebită importanță îndepărtarea elementelor cromofore, care duc la colorarea produselor finite, în primul rînd — a impurităților metalice de V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni și Cu. A fost elaborată o tehnologie

de obținere a Nb_2O_5 de înaltă puritate, folosind drept materie primă $NbCl_5$ sau Nb_2O_5 impure. Tehnologia se bazează pe dizolvarea materiei prime în acid fluorhidric, urmată de tratare cu amoniac în prezența unui oxidant puternic (H_2O_2), cu obținere de peroxiniobat de amoniu, $(NH_4)_3NbO_8$. Peroxiniobatul de amoniu se recristalizează în prezență de EDTA, apoi se usucă și se supune la descompunere termică, la temperatura de 800°C. Rezultă Nb_2O_5 de înaltă puritate.

PAMIATNÎH, A. și KIRKOVA, E., Him. Ind. (Sofia), **56**, nr. 10, oct. 1984, p. 456—458.

G.G.

Omogenitatea cristalelor de siliciu fără dislocații. Se analizează aspectele teoretice și practice legate de prezența defectelor de structură în monocristalele de siliciu din cea de a doua generație (fără dislocații). Pe bază de modele, se descrie formarea diferitelor tipuri de defecte (punctiforme, de tip vîrtej ș.a.). Cunoașterea mecanismului de formare a defectelor a dus la determinarea unui regim tehnologic în care este posibilă evitarea formării acestora. Se dau datele privind producerea monocristalelor de siliciu din cea de a treia generație (de mare omogenitate), folosind o nouă metodă de dopare cu neutroni.

ZBORILEK, A., MRAŽEK, D. și LABUDKOVA, J., Chem. Prum., **34/59** nr. 11, noiem. 1984, p. 572—576.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Proprietățile dietanolaminei. Estimarea densității, vîscozității, conductivității termice și căldurii specifice ale soluțiilor apoase de dietanolamine este necesară în proiectarea proceselor de purificare a gazelor la temperaturile și concentrațiile uzuale. Proprietățile fizice afectează mai ales profilele de temperatură în echipamentul de transfer termic, temperatura influențînd de asemenea vitezele de transfer termic. Pentru a fi utilizate în calculele efectuate cu ajutorul computerului, proprietățile fizice ale soluțiilor de dietanolamină disponibile în formă grafică au fost transformate în expresii matematice.

CHAKMA, A. și MEISEN, A., Hydroc. Process., **63**, nr. 10, oct. 1984 p. 79—80.

T.S.

Reacții de cicloadiție dipolară și influența temperaturii asupra cicloaducților. S-a efectuat un studiu al comportamentului la cicloadiție dipolară, a diazoindenului față de dipolarofili olefinici și acetilenici cu deficit de electroni. Reacțiile cu alchenele furnizează intermediari cicloaducți 1,3-dipolari. Formarea acestor produse poate fi atribuită unei partiții, care depinde de substituenți, între aducții spiro-3H-pirazoli și diazoalchine cu ciclu deschis. Cicloaducții care se formează inițial pot pierde azot cu formarea unui derivat spirociclopropenă sau pot să suporte o transpoziție van Alphen-Huttel. Cînd se utilizează dipolarofili olefinici se izolează aducții 1:1 deficitari de azot. Formarea produselor implică pierderea în continuare de azot din aducții spiropirazolină formați inițial.

PADWA, A. și GOLDSTEIN, S. I., Can. J. Chem., **62**, nr. 11, noiem. 1984 p. 2506—2514.

T.S.

Reducerea catalizată de ruteniu a nitroarenelor și a unor compuși azoaromatici folosind acid formic, Nitroarenele au fost reduse la aminoarene, cu randamente mari, folosind acid formic și catități catalitice, de $RuCl_2(PPh_3)_3$. Astfel, nitrobenzenul a fost trecut la anilină, cu conversie de 97% și selectivitate de 97%. Substituenți metil, metoxi sau clor în poziția 2 sau 4 nu împiedică reacția. La reducerea 4-nitroacetofenona cu sistemul propus rezultă ca produs major 1-(nitrofenil)etanol, indicînd că reacția este chimioselectivă. Sistemul catalitic cu acid formic conduce la aceleași rezultate, sau chiar mai bune, decît alte sisteme catalitice, în condiții de reacții similare. În această procedură nu este necesar un exces mare de acid formic, echivalentul de 1,1 fiind suficient pentru obținerea de randamente mari de produs. În plus, acidul formic este mai ușor de mînuit decît hidrogenul și după reacție, este descompus în dioxid de carbon și hidrogen. Sistemul acid formic + catalizator de ruteniu a fost folosit și pentru reducerea unor compuși azoaromatici. În acest caz, acidul formic se folosește în cantități stoichiometrice, dar reacția necesită temperaturi mai ridicate. Și în cazul substanțelor reduse cu acid formic, în prezența catalizatorului de ruteniu (chinolina, 2- și 4-metilchinoline, indol, chinoxalină), conversiile și selectivitățile au fost mari. De exemplu, la reducerea 2-metilchinolinei la 1,2,3,4-tetrahidro-2-metilchinolină, conversia a fost de 93%, iar selectivitatea 100%.

WATANABE, Y., OHTA, T., TSUJI, Y., HIYOSHI, T. și TSUJI, Y., Bul. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 9, sept. 1984, p. 2440—2444.

E.B.

Hidrogenoliza catalitică la temperatură înaltă și alchilarea anisolului și fenolului. Hidrogenarea fenolului la o presiune de 2,8 MPa, la 450°C și utilizînd un catalizator $MoO_3-NiO-Al_2O_3$ furnizează un amestec format din 60% benzen, 16% ciclohexan și 7% metilciclopentan. În aceleași condiții, anisolul produce cu 60—70% mai puțin din fiecare din acești compuși și 52% benzen metilat. Dacă se adaugă metanol în mediul de reacție, atît fenolul cît și anisolul conduc la 47—63% metilbenzen și 22% fenoli metilați. La temperaturi de 350—400°C se formează cantități importante de ciclohexilbenzen și ciclohexilfenol. Se presupune că se produc reacții concurente de hidrogenare a ciclului și de hidrogenoliză a legăturilor C—O, cît și reacții de metilare sau de ciclohexilare electrofilă a fenolului.

KALLURY, R.K.M.R. și TIDWELL, T. T., Can. J. Chem. **62**, nr. 11, noiem. 1984, p. 2540—2545.

T.S.

INGINERIE CHIMICĂ

Măsuri pentru îmbunătățirea transferului de căldură la condensare. La condensare trebuie să se facă o diferențiere între cazul condensării unor vapori puri și condensarea unor amestecuri, în cazul din urmă putînd condensa una sau mai multe componente ale amestecului de vapori. La condensarea vaporilor puri, vaporii, mai mult sau mai puțin supraîncălziți, intră în tub și formează o peliculă de condensat pe peretele răcit al tubului. Această peliculă curge mai întîi laminar și fără unde, apoi laminar-ondulatoriu și în final turbulent-ondulatoriu. Vaporii străbat tubul condensatorului cu viteză din ce în ce mai mică și în stare de aproape saturare. Procesul de condensare este influențat aici mai ales la rezistența la transport din peliculă. În schimb, influența părții de vapori este neglijabilă atît timp cît tensiunea de forfecare la limita de faze este neglijabilă. La condensarea amestecurilor gaz/vapori, componenta condensabilă trebuie să ajungă mai întîi prin procese de difuziune la suprafață răcită, respectiv la suprafața peliculei, înainte să poată condensa. Vitezele de condensare sînt determinate aici de rezistențele de transport condiționate de difuziunea în amestecul de vapori. De aici rezultă că măsurile pentru micșorarea rezistenței peliculei aduc ameliorări în primul rînd la condensarea vaporilor puri, pe cînd măsurile pentru intensificarea schimbului la partea de vapori sînt favorabile la condensarea parțială. În articol se face o trecere în revistă a posibilităților unei îmbunătățiri a transferului de căldură la condensarea vaporilor puri pe diferite tipuri de suprafețe și tuburi.

RENZ, U., Chem.-Ing.-Tech., **34**, nr. 11, noiem. 1984, p. 807—818.

E.B.

Modul de laborator pentru osmoza inversă. Este prezentat un modul de laborator dezvoltat de Institutul de chimia polimerilor al Academiei de științe din Teltow-Seehof (R.D.G.) pentru procesul de separare osmoza inversă. Este un modul din plăci stivuite, care permite o schimbare rapidă și necomplicată a membranelor și asigură pentru toate suprafețele modulului aceleași condiții pentru transferul de masă. Modulul de laborator a fost aplicat pînă acuma în mod preponderent pentru caracterizarea membranelor pentru osmoză inversă, cînd posibilitatea schimbării rapide a membranelor cît și măsurarea simultană a mai multor membrane au contribuit simțitor la ridicarea productivității muncii. Față de procedeul uzual de testare a membranelor pentru osmoza inversă, productivitatea muncii a

fost mărită cu 230%, cu o concomitentă coborîre a consumului de energie cu 30%. Încercări de aplicare pe scară de laborator pot fi efectuate de asemenea cu succes. Aparatul s-a dovedit eficace şi la probări în condiţii industriale.

SCHWARZ, H.-H., EISOLD, CH., WIESE, F. şi BUSCHATZ, H., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 12, dec. 1984, p. 501—503.

E.B.

Cu privire la dinamica adsorbţiei fenolilor pe cărbune activ. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor cu privire la dinamica adsorbţiei fenolului şi *p*-clorfenolului din soluţii apoase într-un adsorber cu pat fix din cărbune activ. Se pune accent pe modelarea curbelor de străpungere şi pe influenţa diferitor condiţii de proces (concentraţiile iniţiale, grosimea patului şi vitezele de curgere) asupra desfăşurării străpungerii. Pentru prezicerea curbelor de străpungere a fost folosit un model care include difuziunea prin peliculă şi difuziunea prin suprafaţă ca procese de transport posibile. Cu toate simplificările făcute, metoda propusă permite calcularea, cu exactitate satisfăcătoare pentru practică, a curbelor de străpungere pentru diferiţi adsorbtivi. Se remarcă o concordanţă relativ bună între coeficienţii de difuziune pentru difuziunea la suprafaţă determinaţi din curbele de străpungere stabilite experimental şi coeficienţii respectivi rezultaţi din încercări cinetice, ceea ce permite o calculare prealabilă a curbelor de străpungere pe bază de măsurători de echilibru şi cinetice.

WORCH, E. şi TELLO, D., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 12, dec. 1984, p. 497—500, 501.

E.B.

Cu privire la optimizarea unor sisteme industriale de barbotare la barbotare cu gaze greu solubile. Coeficientul volumic de transfer de masă, K_La, este folosit ca factor determinant pentru modelarea şi trecerea la scară superioară a proceselor de barbotare cu gaze greu solubile. Există o serie de publicaţii cu privire la relaţii empirice şi semiempirice care permit calcularea acestui coeficient pentru multe cazuri din practică. Comparaţii între valorile obţinute şi date experimentale arată, însă, abateri, care se măresc cînd înălţimea aparatului creşte şi viteza lineară a gazului se micşorează. O cauză este consumarea din componenta gazoasă ce se dizolvă, de care de multe ori nu se ţine seamă. Prin urmare, viteza de consum a componentelor din amestecuri de gaze care formează bulele determină situaţiile optime la barbotarea lichidelor. Prin analiza procesului de absorbţie s-a realizat stabilirea unei relaţii pentru concentraţia medie de gaz din bule şi precizarea unei metodici de evaluare a lui K_La. A fost dedusă o formulă pentru Ku, adică consumul din componentă solubilă din gaz. Relaţiile stabilite au permis găsirea unei metode pentru trecerea la scară superioară a proceselor de barbotare, în care se ţine seamă atît de valoarea lui K_La cît şi de viteza de absorbţie a gazului din bulele care se ridică. Ele reprezintă o nouă etapă pentru optimizarea proceselor industriale de barbotare.

KUDREWIZKI, F., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 12, dec. 1984, p. 503—506.

E.B.

Estimarea eficienţei separării. Lucrarea face o trecere în revistă a metodelor folosite pentru estimarea eficacităţilor de separare pentru coloanele de distilare şi adsorbţie. Sînt reluate diversele concepte de eficienţă, făcînd o analiză critică a preciziei acestora, atît pentru coloanele cu talere cît şi pentru cele cu umplutură. Sînt prezentate datele de eficienţă a diverselor tipuri de talere (sită, cu clopoţei, cu supape, rectangulare sau rotunde, etc.) indicate în literatură, precizîndu-se sistemul şi condiţiile de lucru şi recomandîndu-se metodele de apreciere a eficacităţii talerului. Pentru coloanele cu umplutură (inele Pall, Raschig, Berl), sînt analizate critic datele de literatură şi indicate metodele de calcul al eficacităţii.

VITAL, T. J., GROSSEL, S. S., şi OLSEN, P. I., Hydroc. Process, 63, nr. 10, 11, 12, oct., noiem., dec., 1984, p. 55—56., 147—153, 75—78.

T.S.

Cristalizarea prin precipitare. 2. Se expun bazele teoretice şi modul de interpretare ale diagramelor de precipitare, exemplificate pentru cazul general al precipitării şi cristalizării unor produse cu o solubilitate scăzută în soluţia-mamă şi pentru cazurile particulare ale precipitării şi cristalizării AgCl din soluţii de $AgNO_3$ şi NaCl, precum şi a $CaHPO_4$ din soluţii de $CaCl_2$ şi Na_3PO_4. Se arată influenţa condiţiilor de reacţie asupra formei şi dimensiunilor particulelor formate. Se descriu metodele experimentale folosite pentru cercetarea proceselor de precipitare cu cristalizare.

SÖHNEL, O., Chem. Prům., 34/59, nr. 11, noiem. 1984, p. 576—583.

G.G.

Aplicarea technicii cu izotopi radioctivi la studiul membranelor cu sarcină, industrială, pentru fabricarea clorului şi hidroxidului de sodiu. Răşini şi membrane schimbătoare de ioni au fost studiate cu ajutorul unor tehnici cu radioizotopi. În domeniul special al membranelor din ionomeri perfluoruraţi pentru aplicaţii industriale, folosirea unor radiotrasori adecvaţi a permis evaluarea unor capacităţi de schimb ionic şi selectivităţi ionice, a coeficienţilor de difuziune a unor specii relevante şi a numerelor de transport corespunzătoare etc. În studiul prezentat, pentru a evalua distribuţia capacităţii de schimb ionic prin membrană şi modificările ei posibile în timpul operaţiilor în celule a fost aplicată tehnica autoradiografică. În procesul electrolizei pentru obţinerea de cloro-sodice, performanţa întregei celule este influenţată esenţial de proprietăţile de transport de sodiu prin membrană, proprietăţi care depind de distribuţia omogenă a centrelor libere de schimb din membrană şi de condiţiile suprafeţei membranei expuse. Imaginile autoradiografice, care sînt fotografii ale localizării ^{22}Na în membrană, pot fi interpretate în termeni de distribuţia capacităţii de schimb ionic sau a modificării ei ca o consecinţă a procesului electrolitic. În cercetările lor, autorii au folosit membrane de Nafion 901, adică membrane din două straturi, sulfonic-carboxilic, pe suport de Teflon. Rezultatele obţinute au fost puse în legătură cu prezenţa unor ioni divalenţi, de exemplu Ca^{2+}, care acţionează ca blocanţi pentru centrele de schimb, şi a unor stricăciuni care ar putea fi introduse în timpul proceselor electrolitice industriale. Folosirea radioizotopilor a mai fost aplicată la determinarea capacităţii efective de schimb ionic şi a conţinutului de săruri din membrană, în condiţiile de lucru.

NEVOSI, U., şi RONDININI, S., Chem. Ind. (Milano), 66, nr. 10, oct. 1984, p. 593—596.

E.B.

Permeabilitatea gazelor prin membrane compuse din polipropenă şi etan polimerizat în plasmă RF. A fost studiată permeabilitatea gazelor prin membrane preparate din polipropenă poroasă, comercială (Cellgard 2400), ca suport, acoperite cu etan polimerizat în plasmă RF. Parametrii descărcării RF au fost: frecvenţa — 13,56 MHz, presiunea —0,5 torr, puterea — 50 W, fluxul plasmei — 15 cm^3 (STP) min^{-1}. În lucrare, valorile indicate au fost menţinute constante pentru toate experimentările. Drept gaz s-a ales heliu, cu o viteză a fluxului de 1,9 $m^3s^{-1}cm^{-2}atm^{-1}$. Au fost măsuraţi parametrii de permeabilitate, factorii de separare şi vitezele de permeabilizare a gazului. Rezultatele obţinute au arătat că etanul polimerizat în plasmă reduce permeabilitatea pentru gaz a substratului poros. Valorile experimentale pentru selectivitate în membranele compuse sînt în concordanţă cu valorile calculate considerînd un flux molecular prin pori (flux de tip Knudsen).

CANEPA, P., NICCHIA, M. şi MUNARI, S., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 10, oct. 1984, p. 604—607.

E.B.

Sisteme alternative de transport pentru transportul pe distanţe lungi în industria chimică. Ofertele crescînde de produse necesită soluţii noi, mai ales în tehnica transportului. Automatizarea intensificată a producţiei cere o valorificare din ce în ce mai raţională a instalaţiilor industriale. Problemele de economicitate, ecologie şi infrastructura circulaţiei sînt determinante pentru sistemele de

transport, depozitare şi tranzit. Integrarea acestor sisteme într-un lanţ de transport conduce la noi sisteme de transport, de eficienţă mare. Cînd sisteme de transport diferite trebuie cuplate între ele, pot apare perturbări la punctele de repartiţie, cum sînt, de exemplu, cele de tranzit. Sistemul ideal de transport care este cel mai adecvat pentru toate produsele ce trebuie transportate şi toate procesele de transport, este sistemul de transport prin conducte. El s-a dovedit cel mai economic nu numai pentru transportul de uleiuri, gaze şi lichide, ci şi pentru transportul de solide sau chiar capsule, cu ajutorul unor medii-suport gazoase sau lichide. Chiar dacă nu toate produsele pot fi transportate prin conducte, ar trebui ca ele să fie transportate în sisteme ,,similar conductelor'', adică prin sisteme închise.

BAHKE, E., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 11, noiem. 1984, p. 830—838.

E.B.

Proiectarea şi dimensionarea unui distrugător de spumă mecanic. La unele procese chimice, biologice şi de inginerie chimică pot apare spume în cantităţi atît de mari încît conducerea procesului este perturbată şi chiar pusă sub semnul întrebării. Spumele pot fi combătute pe cale chimică, termică sau mecanică. Distrugerea spumelor pe cale mecanică este metoda cea mai des aplicată. Ea se bazează în esenţă pe solicitarea la forfecare a lamelelor de spumă. Un distrugător de spume mecanic trebuie să răspundă cerinţelor: să lucreze lin; să nu se înfunde şi să nu permită formarea de cruste; să se cureţe cu uşurinţă. Acestor cerinţe le răspunde aparatul prezentat în articol. Concentrarea spumei se face prin forţa centrifugă şi, datorită unor canale circulare, prin forţa Coriolis. Dispozitivul este încastrat într-un recipient în aşa mod încît concentratul de spumă centrifugat să atingă capacul recipientului şi să se întoarcă fără să producă spumă nouă. Încercările experimentale au fost efectuate cu trei distrugătoare de spumă geometric similare, dar cu dimensiuni diferite. S-a lucrat cu cinci tipuri de emulgatori şi două substraturi biologice. Experienţele-model au condus la relaţii de proces, formulate dimensional-teoretic, care au format o bază sigură pentru proiectarea şi dimensionarea distrugătorului de spumă prezentat. Ele au permis de asemenea determinarea unei ,,caracteristici intermediare'', cu dimensiunea acceleraţiei, care caracterizează degradabilitatea mecanică a spumei. Noul distrugător de spumă mecanic s-a dovedit extrem de eficient.

ZLOKARNIK, M., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 11, noiem. 1984, p. 839—844.

E.B.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Influenţa condiţiilor de măcinare şi dispersare a materiilor prime asupra formării feriţilor. Proprietăţile materiilor prime pentru sinteze de feriţi conduc la cerinţe specifice în ceea ce priveşte prepararea amestecurilor. Astfel, la folosirea de α-Fe_2O_3 fin dispersat şi cu tendinţă mare de aglomerare, energiile de solicitare realizabile cu agregatele uzuale de amestecare sînt prea mici. O rezolvare a acestei probleme este principial posibilă cu maşini folosite în domeniul mărunţirii fine (atritor, moară oscilantă, moară cu bile etc.). Literatura indică ca favorabil, mai ales la măcinarea pe cale uscată, un adaos cu substanţă superficial-activă (trietanolamină, acid capronic, octilamină, octandiol etc.). În articol se discută influenţa octilaminei ca auxiliar de măcinare, precum şi a condiţiilor diferite de solicitare a unei mori cu bile asupra granulometriei oxidului de fier (III). Expresia calităţii măcinării a fost reactivitatea amestecului de solide (Fe_2O_3, ZnO, MnO).

HUHN, H.-J. şi HEEGN, H., Chem. Tech. (Leipzig), 36, nr. 12, dec. 1984, p. 510—511.

E.B.

Tehnologia elaborată în R. P. Polonă pentru obţinerea criolitei. A fost elaborată şi aplicată la scară industrială o nouă tehnologie de obţinere a criolitei sintetice, bazată pe valorificarea fluorului deşeu din fosforite. Drept materie primă, se utilizează acidul hexafluosilic, H_2SiF_6, care, în prima etapă, se tratează cu o soluţie de NaCl, rezultînd Na_2SiF_6. În etapele următoare, Na_2SiF_6 se tratează cu NH_3 şi $NaAlO_2$. Rezultă criolita sintetică, $AlF_3 \cdot 3NaF$, cu următoarea compoziţie: 53% F, 12,8—13% Al, 0,2—0,3% SiO_2, 0,01% Fe, 0,01 P_2O_5, 0,5% H_2O. Se dau fluxul tehnologic şi schema de aparatură a procesului.

KLIMEK, Z., Przem. Chem., 63, nr. 9, sept. 1984, p. 476—478.

G.G.

ÎNGĂRŞĂMINTE CHIMICE

Procedee de producere a fosfaţilor furajeri din acid fosforic de extracţie. Se prezintă procedeele moderne de obţinere a fosfaţilor furajeri din acidul fosforic de extracţie. Unul dintre procedee se bazează pe reacţia de complexare a acidului fosforic cu uree, conform reacţiei:

$$CO(NH_2)_2 + H_3PO_4 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4 - 30{,}5 \text{ kJ/mol}$$

Precipitatul de fosfat de uree format este practic lipsit de impurităţile prezente în acidul fosforic de extracţie (acid fluosilicic, sulfaţi, săruri de fier şi aluminiu, uraniu), putînd fi utilizat drept produs furajer sau conservant. Fosfatul de uree se utilizează şi pentru obţinerea fosfatului de calciu furajer, procedeu bazat pe reacţia cu carbonat de calciu. Se descrie tehnologia de obţinere a fosfatului de calciu şi se dă schema instalaţiei.

GÓRECKI, H. ,HOFFMANN, J., KUZKO, A. şi SCHROEDER, J., Przem. Chem. 63, nr. 8, aug. 1984, p. 411—413.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Probleme de reziduuri ale produselor organice cu clor. 3. Hidrocarburi alifatice C_{2+} clorurate. Primele două contribuţii la tema din titlu (Partea I ,,Derivaţi cloruraţi ai metanului'' în Chem. Ind. 6/1984 şi partea a II-a'' 1,2-dicloretan şi clorură de vinil'' în Chem. Ind. 8/1984) continuă în prezentul articol. Produsele luate în discuţie sînt: clorura de etil, metilcloroformul, tricloretilena, percloretilena (prin procese de cloroliză), clorură de alil, epiclorhidrina, glicerina sintetică, 1,4-diclor-2-butena şi produsele primare ale poliamidei, 3,4-diclor-1-butena şi cloroprenul, 3-clor-2-metil-1-propena, hexaclorciclohexanul (HCH), monocloralcani şi alchilbenzenul linear (LAB), obţinerea fără clor a LAB, policloralcanii. În formă tabelară se dau cantităţile produse din principalele hidrocarburi clorurate C_{2+} sau din derivaţii lor, inclusiv consumul de clor, cantităţile de HCl din gaze şi consumurile de HCl, cît şi cantităţile de reziduuri.

SCHULZE, J. şi WEISER, M., Chem. Ind. 107, (XXXVI), nr. 11, noiem 1984, p. 747—754.

A.W.

Aplicaţiile biotehnologiei la prelucrarea industrială a uleiurilor şi grăsimilor. Sînt descrise domeniile industriei de uleiuri şi grăsimi, în care biotehnologia îşi poate găsi utilizări. 1. Biotehnologia şi plantele oleaginoase include clonarea unor soiuri de palmieri de ulei deosebit de productivi, pentru a asigura creşterea unui mare număr de urmaşi într-un timp relativ scurt. În numeroase laboratoare se realizează mutaţia seminţelor de oleagioase, în vederea modificării compoziţiei acizilor graşi, 2. Biotehnologia şi enzimele include utilizarea lipazelor microbiene pentru interesterificarea triarilgliceridelor în scopul producerii înlocuitorilor de unt de cocos, cît şi utilizarea lipazelor pentru hidroliza selectivă a unor anumiţi esteri de acizi graşi. Unele dezvoltări industriale în acest domeniu apar ca iminente. 3. Biotehnologia cu microorganisme poate fi considerată drept o alternativă a metodelor existente pentru producerea de uleiuri şi grăsimi, deşi considerentele de economicitate nu pledează pentru utilizarea acestor procese la toate uleiurile şi grăsimile, ci numai pentru cele deosebit de scumpe. Totuşi, o serie de uleiuri pot fi produse cu ajutorul bacteriilor-algelor, drojdiilor şi al mucegaiurilor. Microorganismele mai pot fi utilizate şi pentru a transforma alcanii şi acizii graşi în vederea producerii unor derivaţi de acizi graşi care pot fi valoroşi. Se descrie biochimia acumulării de lipide. Aceasta permite înţelegerea enzimelor regulatoare, care trebuie să

fie controlate, pentru a realiza o înaltă acumulare de grăsimi. Pe baza acestor informaţii devine posibilă luarea în consideraţie a manipulărilor metabolice într-un organism, spre a îmbunătăţi randamentul în grăsimi. Prin extinderea acestor argumente devin evidente perspectivele ingineriei genetice, atît la microorganisme, cît şi la plante,

RATLEDGE, C., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 10, oct. 1984, p. 379—389.

A.W.

Cercetări pentru găsirea unor noi preparate pentru protecţia plantelor. În urma cercetărilor efectuate în R. P. Polonă în preioada 1955—1983, au fost sintetizaţi circa 500 de noi compuşi activi pentru combaterea dăunătorilor din agricultură. Se dau reacţiile de obţinere a unor noi preparate, bazate pe modificarea metodei de folosire a izomerilor neactivi ai hexaclorciclohexanului şi pe obţinerea butoxilanului de piperonil.

KASZUBSKA, J., BAL, S. şi DOBRZENIECKA, R., Przem. Chem., **63**, nr. 8, aug. 1984, p. 433—436.

G.G.

LACURI ŞI VOPSELE

Dinamica fugii muchiilor. Fuga muchiilor este un fenomen manifestat de un lac depus pe muchii ascuţite: lacul se scurge de pe muchii. Ca urmare, stratul de lac pe aceste muchii este foarte subţire şi protecţia contra coroziunii devine minoră. Întrucît fuga muchiilor se produce în cîteva secunde, ea nu poate fi urmărită prin determinări reologice, care necesită cîteva minute pentru fiecare determinare. Autorii au urmărit experimental fuga muchiilor şi au descris-o teoretic. Pentru măsurători au folosit o aparatură optică. Pentru analiza teoretică a fugii muchiilor a fost dezvoltat un model fizic ale cărui rezultate concordă bine cu teoria. Sînt discutate posibilităţile împiedicării fugii muchiilor.

HOPMANN, P. C. şi VAN HAAFTEN, A., Farbe Lack, **90**, nr. 12, dec 1984, p. 1001—1005.

E.B.

Aderenţa acoperirilor. Pe bază de exemple din practică sînt discutate cauzele care pot conduce la deteriorarea aderenţei acoperirilor. Cele mai importante influenţe au: natura şi compoziţia acoperirii, natura şi structura suportului, modul de efectuare a acoperirii mediul înconjurător şi erori de construcţie. De obicei, aceşti factori se manifestă combinat asupra acoperirilor.

BRAUN, CH., Farbe Lack, **90**, nr. 12, dec. 1984, p. 1006—1009.

E.B.

Experienţe efectuate cu diferite aparate de expunere accelerată la intemperii. Determinant pentru rezistenţa construcţiilor din exterior este durata vopselelor protectoare. Ca urmare sînt necesare metode de testare care, in timp relativ scurt, să dea rezultate concordante asupra proceselor de îmbătrînire în condiţii de expunere la intemperii. Întrucît dintre factorii climaterici cele mai dăunătoare sînt radiaţiile solare, trebuie dată atenţie la construcţia de aparate pentru expunere accelerată la intemperii domeniului UV din spectrul sursei de lumină. S-a constatat că o radiaţie cu lungime de undă sub 300 nm nu atinge, practic, suprafaţa pămîntului. Deci aparatele pentru testarea expunerii accelerate la intemperii nu trebuie să folosească ca sursă de lumină acele surse care conţin în spectru o radiaţie cu lungime de undă mai mică de 300 nm. Pentru testările lor, autorii au folosit două aparate de expunere accelerată la intemperii: Xenotest 1200 (Ganau) şi Uvcon (Atlas), stabilind condiţiile optime de testare. Cercetările lor au arătat că testările cu cele două aparate de expunere accelerată la intemperii dau rezultate corelante numai atunci cînd aparatul Xenotest 1200 este prevăzut cu un filtru din sticlă de geam ca filtru auxiliar sau dacă în aparatul Uvcon se întroduce o sursă de lumină cu radiaţii peste 300 nm (de exemplu, Philips TL 40/09) în locul tubului fluorescent original de tip Sunlamp. Cercetările au fost efectuate cu vopsele albe şi vopsele colorate.

KOVACS-STAHL, A. şi HORKAY, F., Farbe Lack, **90**, nr. 12, dec. 1984, p. 994—1 000.

E.B.

PETROCHIMIE

Obţinerea anhidridei ftalice cu raport redus aer/xilen. Un nou proces pentru producerea anhidridei ftalice din o-xilen a fost pus la punct de firma Alusuisse. Principalele avantaje ale noii tehnologii sînt următoarele: creşterea productivităţii catalizatorului cu peste 40%, reducerea raportului masic aer/*o*-xilen de la 20:1 la 9,5:1 şi reducerea corespunzătoare a valorii investiţiei şi consumului energetic. În plus, se apreciază, că în condiţii normale de operare, concentraţia oxigenului (circa 7,5%) în gazele efluente din reactor este sub limita de inflamabilitate a amestecului gazos.

VERDE, L. şi NERI, A., Hydroc. Process., **63**, nr. 11, noiem. 1984,p. 83—85.

T.S.

Studiul economic al obţinerii metil-*terţ*-butil-eterului. Reacţia izobutenei cu metanolul pentru a se obţine metil-*terţ*-butileterul se desfăşoară în prezenţa unui schimbător de ioni cationic. Reacţia este rapidă şi selectivă, dar este limitată de echilibru. Sînt discutaţi factorii care influenţează optimizarea proiectării unei instalaţii industriale: temperatura, raportul molar al reactanţilor, viaţa catalizatorului, puritatea produsului, capacitatea instalaţiei. Se face o analiză economică comparativă a proceselor ce utilizează izobutenă pură sau fracţia C_4 de la cracarea catalitică.

BITAR, L. S., HAZBUN, F. A. şi PIFL, W. J., Hydroc. Process., **93**, nr. 10, oct. 1984, p. 63—66.

T.S.

COROZIUNE

Contribuţii la modul de acţiune a unui tratament electrolitic al apei după procedeul GULDAGER asupra coroziunii oţelului în apa de mareţ. Articolul reprezintă o completare a unor studii anterioare pe discuri rotative, umezite pe o singură parte. Dizolvarea anodică de Al a împiedicat complet formarea unui strat protector catodic, cît şi a elementului de aerare macroscopic cu o coroziune intensă a centrului discului. Scăderea medie a potenţialului era mai mică de 20 mV, căci datorită suprimării stratului acoperitor catodic nu are loc nici reducerea necesarului de curent de protecţie. Necesarul de curent total de protecţie calculat din datele experimentale. pentru o protecţie globală prin intermediul dizolvării anodice de Al este cu 370% mai mare decît cel necesar în cazul unei protecţii catodice directe. În cursul experienţelor cu tratamentul de apă indicat a apărut doar o abraziune simetrică, a cărei viteză era jumătate din cea a formării unei gropi prin coroziunea discului rotativ neprotejat. Calculele arată că, pentru suprafeţele zincate prin scufundare, este suficientă o densitate totală de curent de 10,5% faţă de oţelul nezincat.

BÖHM, D. şi RINGSTORFF, H., Korrosion, **15**, nr. 5. p. 257—265.

A.W.

Influenţa oxigenului asupra cineticii proceselor de coroziune a fierului în apă. După trecerea în revistă a faptelor cunoscute privind influenţa concentraţiei oxigenului dizolvat asupra vitezei de coroziune a fierului în apă, într-un domeniu de *p*H de 6,0—9,0, sînt prezentate, în funcţie de concentraţia oxigenului, următoarele studii făcute pe fier Armca într-o probă de apă moale, (*p*H 7,95): aspectul curbelor de polarizare catodice şi anodice, potenţialul de coroziune, densitatea curentului de coroziune şi determinarea vitezei de depunere a produselor de coroziune. Sînt deduse corelaţii cantitative şi se trag concluzii privind mecanismul de dizolvare a fierului. Rezultatele prezentate dovedesc rolul dominant al oxigenului dizolvat asupra vitezei de coroziune a fierului în soluţii neutre şi slab alcaline. Poziţia valorilor de potenţial de coroziune ca funcţie a *p*H-ului, în diagrama de echilibru Fe—H_2O, arată trecerea fierului în domeniul de pasivitate. Puternica polarizare anodică a fierului apărută în domeniul dizolvării active este legată de micşorarea gradului de acoperire a suprafeţei cu particule de $(Fe(OH)_{ads}$ produse prin creşterea *p*H-ului. Se scoate în evidenţă şi rolul preponderent al oxigenului din soluţie

asupra vitezei de depunere a produselor de coroziune pe suprafaţa fierului. Se arată că dizolvarea fierului are loc prin procese în care intervin ionii OH^- formaţi în urma reducerii catodice a O_2, reacţia determinantă de viteză fiind $(FeOH)_{ads} + OH^- = FeO + H_2O + e^-$. Este de presupus că complexul de suprafaţă $(FeOH)_{ads}$ are rolul unui catalizator şi nu de produs de tranziţie.

ANDRZEJACZEK, B. J., Korrosion, **15**, nr. 5, p. 239—256.

A.W.

APE REZIDUALE

Noi tehnologii de tratare a apelor reziduale în R.F.G. Autorul prezintă variantele recente de procedee avînd ca scop mărirea eficacităţii şi capacităţii tehnologiilor convenţionale, biologico-mecanice, de epurare a apelor. Dintre direcţiile de dezvoltare a aerării apelor reziduale sînt menţionate aerarea în contra-curent, aerarea prin curenţi de profunzime, biologia de turn şi aerarea sub presiune, cît şi procedeele cu nămol activ îmbogăţit cu oxigen. Ca procedee combinate sînt amintite cele biologice în mai multe trepte şi tratarea biologico-chimică a apelor. În cadrul eforturilor de introducere a unor procedee de epurare superioare ca eficienţă celor existente. în vederea contracarării consumului crescînd de ape potabile şi industriale, sînt schiţate procedeele biologice intensive, cît şi mărirea capacităţii sistemelor cu aerare prin creşterea suprafeţei efective. În concluzii se arată că tehnologia convenţională de epurare a apelor, care este în principiu o combinaţie a procedeelor mecanice şi biologice, şi-a atins limitele de eficienţă. De aceea, dezvoltarea acestor procedee se va limita pe viitor la realizarea unor rezerve menite să evite sau să reducă supraîncărcarea pe baza unor dimensionări exacte, îmbunătăţirea aprovizionării cu oxigen au ajutorul sistemelor de aerare, concomitent cu reducerea consumului energetic şi adaptarea la condiţiile locale prin elaborarea unor combinaţii de procedee.

BISCHOFSBERGER, W., Magy. Kém. Lapja, 39, nr. 9, sept. 1984, p. 385—392.

A.W.

Tratamentul apelor reziduale în sistem cu nămol activ utilizînd aer îmbogăţit cu oxigen. Autorii au efectuat experienţe de laborator comparative, la scară micronilor, pe sisteme cu nămol activ utilizînd aer, respectiv aer îmbonăţit cu oxigen. Ei au epurat lapte diluat în diferite proporţii, precum şi ape reziduale de la o fabrică de medicamente. S-a determinat randamentul de epurare al sistemelor funcţie de încărcătură şi de conţinutul de oxigen al aerului introdus în aerator. Experienţele lor au dovedit că randamentul sistemului cu nămol activ funcţionînd cu oxigen este superior celui al sistemului convenţional, în special în domeniul încărcăturilor mai mari. Caracteristicile structurale şi de sedimentare ale nămolului format sînt mai favorabile, iar spumarea este şi ea mai redusă în cazul epurării cu nămol activ funcţionînd cu oxigen.

KÁLMÁN, I., DONATH, A., HORVÁHNÉ-SHIBA, G., CHORLE, D., MAGY. Kém. Lapja, 39, nr. 9, sept. 1984, p. 393—397.

A.W.

Purificarea gazelor de ardere cu sorbanţi solizi — posibilităţi şi limite. Determinant pentru alegerea unui procedeu de purificare a gazelor de ardere sînt condiţiile de formare a acestora, atît în ceea ce priveşte compoziţia şi concentraţia, cît şi în ceea ce priveşte datele termice şi fluxurile volumice. În articol sînt prezentate diferite substanţe dăunătoare şi surse de substanţe dăunătoare. În continuare se dă o privire de ansamblu asupra unor posibile măsuri pentru micşorarea emisiunilor, cu includerea procedeelor de purificare a gazelor de ardere cu sorbanţi solizi. Sînt descrise mecanismele de adsorbţie şi absorbţie, respectiv posibilităţile de reacţii chimice, şi este discutată influenţa parametriilor procedeului respectiv. Pe baza de instalaţii planificate sau efectuate sînt explicate avantajele şi dezavantajele diferitor „procedee pe cale uscată". Folosind un alt exemplu sînt comparate posibilităţile şi limitele purificării gazelor de ardere cu sorbanţi solizi cu cele ale purificării gazelor de ardere „pe cale umedă".

MICHELE, H., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 11, noiem. 1984, p. 819—829

E.B.

DIVERSE

Influenţa modificării distribuţiei granulometrice asupra stabilităţii suspensiilor pesticide. Autorii au examinat influenţa distribuţiei mărimii particulelor şi a duratei de măcinare asupra stabilităţii pesticidelor de tip suspensie, cu o compoziţie dată. Cele două probe testate au fost Tricomb şi Terbutrin, produse aflate în curs de elaborare la Uzinele Chimice din Ungaria de Nord, cu diverşi aditivi. S-a stabilit că durata de măcinare optimă pentru Triomb este de 90 minute, pe cînd în cazul produsului Terbutrin, timpul de măcinare nu trebuie să depăşească 30 de minute. Autorii recomandă efectuarea acestor teste de măcinare în cazul fiecărui produs nou, dat fiind că durata de măcinare şi distribuţia granulometrică exercită o influenţă nu numai asupra stabilităţii, ci prezintă importantă şi din punctul de vedere al economiei de energie.

MAGASITZ, E., LAKATOS, A. şi DOMBAT, ZS., Magy. Kém. Lapja. **39**, nr. 9, sept. 1984, p. 422—428.

A.W.

Biotehnologia şi automatizarea. Se prezintă stadiul actual, pe plan mondial, al tehnologiilor biochimice, aflate în prezent într-un stadiu de dezvoltare rapidă. Se face o amplă analiză a metodelor de automatizare complexă a tehnologiilor biochimice, în special a celor bazate pe folosirea sistemelor de conducere a proceselor cu ajutorul microprocesoarelor. Se dă un exemplu de conducere a proceselor industriale de fermentaţie cu ajutorul microprocesoarelor.

GOLEMANOV, L., GLAZENOV, A. şi PANCOV, V., Him. Ind. (Sofia). **56**, nr. 9, sept. 1984, p. 410—415.

G.G.

Cu privire la modelarea detailată a sistemelor de combustie cu numere Mach mici. La simularea numerică a flăcărilor plane, laminare, monodimensionale, la valori mici pentru numărul Mach, se ivesc probleme dificile datorite fie diferenţei mari între duratele caracteristice pentru dezvoltarea speciilor chimice, fie faptului că rezolvarea undelor sonore necesită durate mult mai mici decît acelea cerute de specii şi temperatură. Codul HCT simulează fenomenele de combustie laminară, plană, monodimensională, cu ajutorul unui mod computaţional care ţine seamă de diverse probleme ridicate. Totuşi, prezintă unele neajunsuri. În articol se propune o procedură computaţională alternativă care s-a dovedit folositoare în ipoteza unei presiuni medii uniforme în spaţiu, cum este cazul unei propagări cvasistaţionare a unei deflagrări slabe. Această procedură, care necesită numai cîteva modificări ale codului HCT şi elimini. rezolvarea ecuaţiei de moment implicată în cod, este utilă pentru simularea propagării flăcării la numere Mach mică Procedura propusă este adecvată chiar pentru presiuni medii care variază în timp, dovedind că influenţele undelor sonore pot fi neglijate. Eficienţa tehnicii propuse a fost testată la simularea propagării unei flăcări într-un amestec metan-oxigen şi arderea forţată prin scînteie în acelaşi amestec de gaze. Rezultatele obţinute au fost comparate cu cele obţinute cu metoda HCT originală.

CONTINILLO, G., CRESCITELLI, S., DI BLASI, C. şi RUSSO, G., Ing. Chim. Ital., **20**, nr. 10, oct. 1984, p. 75—81.

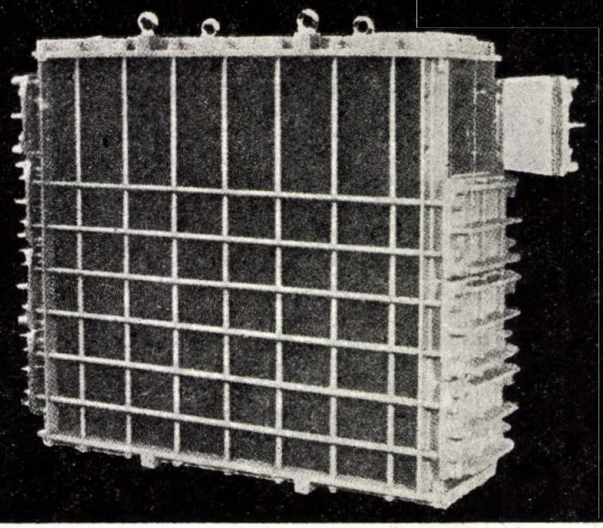
E.B.

Preparatele chimice utilizate în protecţia modernă a plantelor. Pierderile de recoltă provocate de boli, dăunători şi buruieni se estimează în prezent la circa 30% din producţia agricolă mondială. Procedeul fundamental de protecţie a plantelor constă în folosirea preparatelor chimice. Se ştie că aceste preparate sînt adeseori otrăvitoare şi duc la tulburări importante în echilibrul ecologic. Procedeele moderne de protecţie a plantelor impun o serie de condiţii riguroase, dictate de conjunctura ecologică. Pe bază de date statistice, se analizează diferite aspecte actuale ale problemei.

PRUSZYNSKI, S., Przem. Chem., **63**, nr. 8, aug. 1984, p. 426—427.

G.G.

KOROBON®



KOROBON® este un grafit electrotehnic ce nu poate lipsi din instalațiile cu o înaltă rezistență față de coroziune, pentru stăpînirea mediilor agresive în procesele de schimb de materie și de căldură din instalațiile :

industriei chimice ;

petrochimiei ;

industriei farmaceutice ;

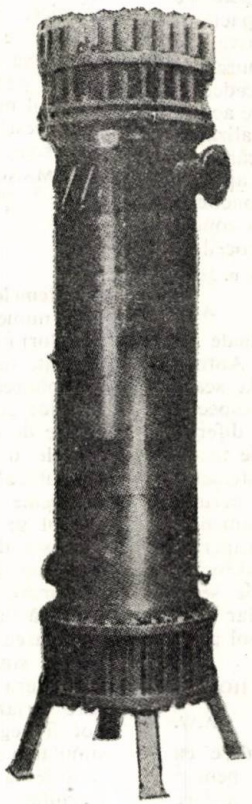
industriei sticlei și
industriei fibrelor sintetice.

KOROBON® —

sigur în exploatare, economic în funcționare.

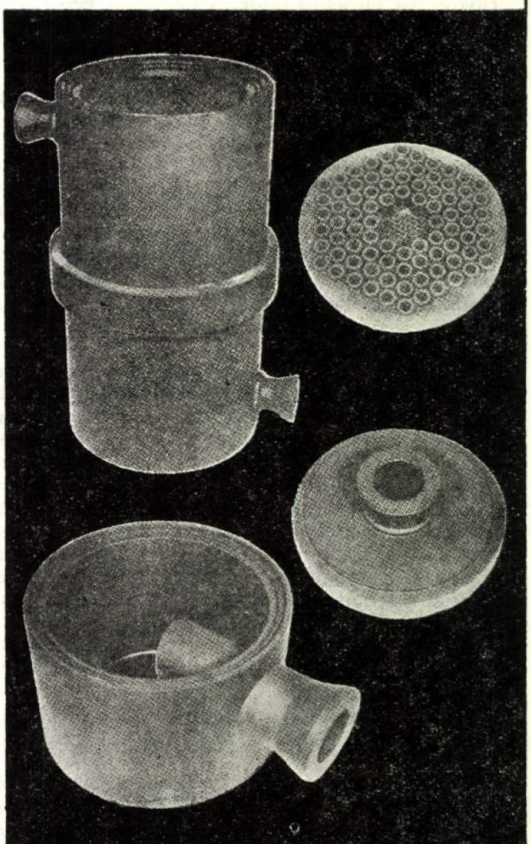
KOROBON-Schimbător de căldură cu manta de oțel

- se pretează în mod special pentru presiuni de lucru de 0,6 pînă la 1 MPa ;
- suprafața de schimb de căldură pînă la 80 m^2;
- admis cu certificat de recepție drept rezervor sub presiune ;
- folosit pentru încălzire, răcire, vaporizarea și condensarea mediilor corozive și amestecurilor de medii.



Din oferta noastră mai fac parte :

- schimbătoare de căldură cu plăci ;
- schimbător de căldură în bloc ;
- schimbător de căldură imersibil precum și
- construcții speciale pentru anumite domenii de exploatare.



KOROBON-părți constructive pentru coloane NW (⌀ nominal) 150 pînă la NW (ø nominal) 600

Părțile noastre constructive pentru coloane sînt standardizate după principiul elementelor tipizate.
Corespunzător scopului de folosire are loc o combinație completă de coloane pentru :

absorbție ;

distilare și

epurarea gazelor.

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Deutsche Demokratische Republik

Exportator :

chemieanlagen EXPORT IMPORT

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR — 1055 Berlin, Storkower Straße 120

Indicatori tehnico-economici '80

13. *AMONIACUL**

e. Procedeul ICI — AMV

Acest nou procedeu permite obţinerea amoniacului cu un randament energetic superior, într-o instalaţie simplificată, cu o investiţie specifică mai redusă.

Deosebirile principale prin care se caracterizează procedeul AMV, în comparaţie cu procedeele convenţionale, constau din reducerea sarcinii reformerului primar, din folosirea unei singure trepte de compresie la comprimarea gazului de sinteză şi din folosirea unei presiuni mai coborîte în instalaţia de sinteză a amoniacului.

Autorii acestui procedeu afirmă că acesta este foarte flexibil, putînd fi adaptat unei game largi de condiţii locale, şi poate fi echilibrat astfel încît să asigure o producţie economică proporţională de bioxid de carbon şi de amoniac pentru sinteza ureei.

În acest procedeu, gazele naturale folosite ca materie primă sînt amestecate cu hidrogenul recirculat, încălzite şi desulfurate. După desulfurare, amestecul de gaze este răcit, preîncălzind gazele supuse desulfurării, şi, apoi, introduse într-un saturator unde sînt amestecate cu condensul fierbinte, rezultat din proces.

Din saturator, amestecul de gaze este introdus în reformer, după ce, în prealabil, a fost amestecat cu abur pentru a obţine un raport abur:carbon de ordinul 3:1. În reformerul primar, procesul este condus la temperatura de 700—800°C şi la presiunea de 28—35 at. Gazele rezultate din reformerul primar sînt amestecate cu un exces de aer preîncălzit şi apoi introduse în reformerul secundar, care funcţionează la temperaturi între 900—950°C.

Gazele rezultate de la reformerul secundar sînt apoi răcite cu recuperarea căldurii sub formă de abur de înaltă presiune şi supuse conversiei oxidului de carbon la bioxid de carbon în mod succesiv.

Răcirea gazelor între cele două reactoare de conversie, precum şi după ieşirea din ultimul reactor, se face de asemenea, cu valorificarea căldurii.

După răcire, gazele sînt trecute printr-o instalaţie de eliminare a bioxidului de carbon şi apoi comprimate la presiunea de 70—80 at şi supuse metanizării.

După metanizare, gazele sînt răcite, uscate şi trimise la instalaţia de sinteză a amoniacului, în care sinteza decurge la presiunea de 70—80 at.

După ieşirea lor din reactorul de sinteză, gazele sînt răcite cu recuperarea căldurii, iar amoniacul este separat prin răcirea parţială a acestora, cu ajutorul unor instalaţii frigorifice mecanice.

Gazele inerte precum şi excesul de azot din instalaţii de sinteză sînt separate prin purjare şi introduse într-o instalaţie pentru recuperarea hidrogenului, care este recirculat.

Consumurile specifice de materii prime şi energie pe tona de amoniac prin procedeul descris sînt următoarele:

— gaze naturale, GJ 29
— energie electrică, kWh 48

Procedeul descris este aplicat pe scară industrială într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 1100 t/zi amoniac construită în Canada.

82. *CUMENUL*

Procedeul U.O.P.

Acest procedeu permite obţinerea cumenului prin condensarea benzenului cu propilena în prezenţa unui catalizator solid pe bază de acid fosforic.

O caracteristică a acestui procedeu constă în faptul că propilena folosită ca materie primă poate conţine cantităţi mari de propan sau de alte hidrocarburi saturate, dar nu trebuie să conţină alte olefine, pentru ca acestea să nu reacţioneze cu benzenul.

Reacţia dintre propilenă şi benzen decurge în proces continuu într-un reactor umplut cu catalizatori, în care, propilena este integral consumată.

Produsele de reacţie sînt trecute printr-o coloană de rectificare, din care se separă propanul şi celelalte hidrocarburi saturate, sub formă de gaze combustibile. Excesul de benzen se separă într-o altă coloană şi se recirculă în reactor. Cumenul brut astfel rezultat este rectificat într-o a treia coloană, unde se separă de produsele aromatice grele şi de unde rezultă cu o puritate de minim 99,9%.

Procesul descris decurge la presiuni şi temperaturi relativ moderate, fapt ce permite realizarea utilajelor din oţeluri carbon obişnuite.

Consumurile specifice de materii prime pe tona de cumen sînt următoarele:

— benzen, t	0,670
— propilenă (100%), t	0,380

Ca subproduse, rezultă hidrocarburi aromatice grele, în cantităţi de ordinul a 0,05 t/t de cumen.

Procedeul descris este aplicat pe scară industrială în patruzeci de instalaţii amplasate în diferite ţări şi care dispun de o capacitate totală de producţie de circa 3,5 mil. t/an cumen.

83. *CICLODIUREEA*

Procedeul Chisso Corp.

Acest procedeu permite obţinerea în proces continuu, prin condensarea ureei cu acetataldehidă, a unui îngrăşămînt cu azot, cu solubilizare lentă (ciclodiureea).

În acest procedeu, ureea reacţionează cu acetataldehida în prezenţa unui catalizator cu formarea, la temperaturi moderate, a ciclodiureei. După cristalizarea ciclodiureei, şlamul rezultat este trecut printr-un separator, din care soluţia rămasă este reciclată în reactor, iar turtele de ciclodiuree sînt neutralizate şi uscate cu aer cald. După uscare, aceste turte sînt măcinate şi ambalate, sau folosite în amestec cu alte îngrăşăminte chimice.

Ciclodiureea prezintă, după afirmaţiile autorilor, marele avantaj că, în sol, este descompusă de către microorganisme, aşa încît compuşii cu azot se solubilizează lent în sol, fapt ce duce, pe de o parte la reducerea numărului de aplicaţii a îngrăşămîntului, iar pe de altă parte, elimină riscul pierderilor de îngrăşăminte cu azot din sol, ca urmare a unor precipitaţii abundente.

Pe baza cercetărilor efectuate, utilizarea ciclodiureei nu duce numai la o creştere a producţiei culturilor şi la o îmbunătăţire a calităţii acestora, dar asigură o alimentare continuă cu îngrăşăminte cu azot a solurilor supuse unor culturi succesive, scurtînd perioada de creştere a plantelor din cea de a doua cultură.

Conţinutul total în azot al ciclodiureei este de minim 31%, iar impurităţile existente, exprimate în azot, au următorul conţinut maxim:

— uree	2,5%;
— amoniac	0,2%;
— biuret	0,3%.

Umiditatea maximă a ciclodiureei este 0,2%.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de ciclodiuree avînd un conţinut minim de 31% N sînt următoarele:

— uree, t	0,692;
— acetataldehida, t	0,503;
— catalizatori şi chimicale, yeni	250;
— apă de răcire, m³	20;
— energie electrică, kWh	250;
— combustibil lichid, l	40.

Procedeul descris, care face obiectul brevetului japonez 546435, a brevetului S.U.A. 3488351 şi a brevetului francez 1573653, a fost experimentat industrial într-o instalaţie construită de Compania Chisso în Japonia, unde produsul a fost comercializat.

* Celelalte procedee au fost descrise în Rev. Chim. (Bucureşti), 33 nr. 7,1982, p. 695

36. *ETILBENZENUL* *

b. Procedeul Mobil-Badger

Acest procedeu permite obţinerea etilbenzenului prin alchilarea benzenului cu etilenă. Etilbenzenul rezultat este corespunzător pentru fabricarea stirenului. O caracteristică pozitivă a acestui procedeu constă în faptul că el decurge în condiţii avantajoase din punct de vedere economic, chiar şi în cazul folosirii unor gaze cu un conţinut redus de etilenă (minim 10%).

O instalaţie de fabricare a etilbenzenului prin procedeul menţionat cuprinde două secţii principale, şi anume cea de reacţie şi cea de distilare.

În secţia de reacţie, benzenul proaspăt în amestec cu cel recirculat este vaporizat iar vaporii rezultaţi sînt amestecaţi cu etilena proaspătă precum şi cu produsele alchilaromatice reciclate, întregul amestec fiind apoi introdus în reactor. Reactorul, de tip fascicul tubular, este umplut în spaţiul tubular cu un catalizator solid pus la punct de către compania Mobil. Reacţia de alchilare decurge în prezenţa acestui catalizator în fază de vapori la presiuni moderate şi la temperaturi ridicate.

Instalaţia de alchilare este echipată cu două reactoare, care funcţionează alternativ. În timp ce unul din reactoare este în funcţiune, celălalt este supus regenerării.

Vaporii rezultaţi din reactor sînt trecuţi printr-o coloană de prefracţionare, din care se recuperează benzenul nereacţionat, care apoi este reintrodus în reactor. Acelaşi circuit îl urmează şi fracţiunea condensată de alchilaromatice.

Fracţiunile uşoare necondensate sînt evacuate şi utilizate ca gaze combustibile. Instalaţia de distilare este echipată cu trei coloane, şi anume: prima pentru recuperarea benzenului, a doua pentru recuperarea etilbenzenului şi a treia pentru recuperarea dietilbenzenului.

În prima coloană, benzenul nereacţionat este recuperat şi reciclat în reactor. În cea de-a doua coloană, etilenbenzenul este separat de dietilbenzen, la o puritate corespunzătoare utilizării lui la fabricarea stirenului.

Fracţiunea mai grea ce se separă la baza celei de-a doua coloane este introdusă în cea de-a treia coloană, în care dietilbenzenul şi alţi compuşi alchilaromatici sînt separaţi şi recirculaţi în reactor. Reziduurile de la cea de-a treia coloană, de altfel rezultate în cantităţi mici, sînt valorificate sub formă de combustibil.

Atît aceste reziduuri cît şi în gazele reziduale rezultate de la coloana de prefracţionare, utilizate drept combustibili, acoperă circa 25% din necesarul de combustibil al întregii instalaţii de fabricare a etilbenzenului. Căldura de reacţie rezultată din proces este recuperată sub formă de abur de medie şi joasă presiune, aşa încît pe ansamblul instalaţiei randamentul termic este de circa 95%.

O altă caracteristică a procedeului descris constă în faptul că din proces nu rezultă ape reziduale poluante, iar catalizatorul utilizat nu este corosiv şi nu implică manipulări speciale.

Procedeul descris este aplicat pe scară industrială în 8 instalaţii, avînd fiecare o capacitate de producţie de 20 000—750 000 t/an etilbenzen.

Capacitatea totală de producţie a instalaţiilor menţionate depăşeşte 2,5 mil. t/an etilbenzen.

37. *ETILENA**

g. Procedeul Technip KTI

Acest procedeu permite obţinerea prin piroliză a unei game largi de materii prime, a etilenei de înaltă puritate (minim 99,95 mol %) a propilenei (minim 99,9 mol. %) şi a unei fracţiuni C_4 + apă pentru extracţia butadienei şi a fracţiunilor aromatice.

Caracteristic acestui procedeu este un nou tip de cuptor de piroliză tubular, vertical, conceput şi construit de compania Kinetics Technology International (KTI) în care poate fi supusă cracării o gamă largă de hidrocarburi, începînd cu etanul şi terminînd cu motorina obţinută prin hidrocracare.

Pentru obţinerea unor randamente optime la piroliză, cuptorul este dirijat de un computer dotat cu un program SPYRO bazat pe studiul cinetic al sute de reacţii chimice, ce pot decurge simultan în timpul procesului de piroliză.

Datorită dotării computerului cu acest program, cuptorul de piroliză se reglează automat, în funcţie de cele mai variate amestecuri de hidrocarburi ce pot fi folosite simultan ca materii prime, ca, de exemplu, amestecul de benzină şi propilenă, gaze de rafinărie bogate în etan, fracţiuni grele conţinînd olefine superioare etc.

Gazele rezultate din cuptorul de piroliză sînt parţial răcite pentru condensarea unor fracţiuni bogate în naftalină, din care aceasta se recuperează ulterior, şi a unor fracţiuni de uleiuri reziduale, ce sînt utilizate la fabricarea negrului de fum. Răcirea gazelor se face cu recuperarea căldurii sub formă de abur.

După aceste separări, gazele sînt spălate cu o soluţie de hidroxid de sodiu, în vederea neutralizării gazelor acide şi apoi sînt uscate şi introduse în instalaţii de separare criogenică, în care soluţiile alese asigură realizarea unor consumuri energetice minime.

Astfel, pe tona de etilenă, consumul total de energie termică, exprimat în kWh, variază între 4 500 (în cazul folosirii ca materie primă pentru piroliză a etanului) şi 7 500, în cazul folosirii ca materie primă a benzinei, iar consumul de energie necesar compresoarelor variază între 600 kWh pe tona de etilenă, în primul caz, şi 700 kWh pe tona de etilenă, în al doilea caz.

Procedeul descris a început să fie industrializat începînd din anul 1971. De atunci şi pînă în prezent s-au pus în funcţiune instalaţii de piroliză cu o capacitate totală de producţie de 7,5 mil. t/an etilenă, din care şase instalaţii, avînd fiecare o capacitate de producţie de 600 000 t/an etilenă au folosit tehnologia Technip pentru separarea gazelor.

* Pentru celălalt procedeu vezi Rev. Chim. (Bucureşti) 35 nr. 1, 1983, p. 84

* Pentru celelalte procedee vezi R ev. Chim. (Bucureşti) 34 nr. 2, 1983, p 191—192 şi nr. 3, 1983, p. 287

Continuare în nr. 5/1985

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.P.A.C.—Bucureşti, str. Bosianu 27—29. sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304

romanian chemical fertilizers

THE INDUSTRIAL CENTRAL
FOR CHEMICAL FERTILIZERS
CRAIOVA—ROMANIA

Telephone: 1 33 27 Telex: 41239, 41230

PRODUCES AND DELIVERS:

- Granulated chemical fertilizers
  - — nitrogenous
  - — phosphatic
  - — complex
- Liquid chemical fertilizers
- Compressed and liquefied gases (NH_3, CO_2, N_2, O_2, Ar)
- Catalyzers for the ammonia industry, the sulphuric acid industry and petrochemistry
- Acids, bases and inorganic salts
- Pesticides
- Explosives and auxiliaries
- Synthetic resins and polymers
- Organic products
- Solvents
- Photosensitive materials

EXPORTERS:

DANUBIANA
Enterprise for Foreign Trade
Bucharest — Romania
202 A, Splaiul Independenței
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10074 DANAZ-R
P.O.B.: 3915
Cables: DANAZ-R

CHIMIMPORTEXPORT
Foreign Trade Company
Bucharest-Romania
10, Republicii Blvd.
Telephone: 15 60 59
Telex: 011184, 011697
P.O.B.: 1—74
Cables: CHIMIMPORTEXPORT-Bucharest

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:
Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

E 1446

revista de chimie

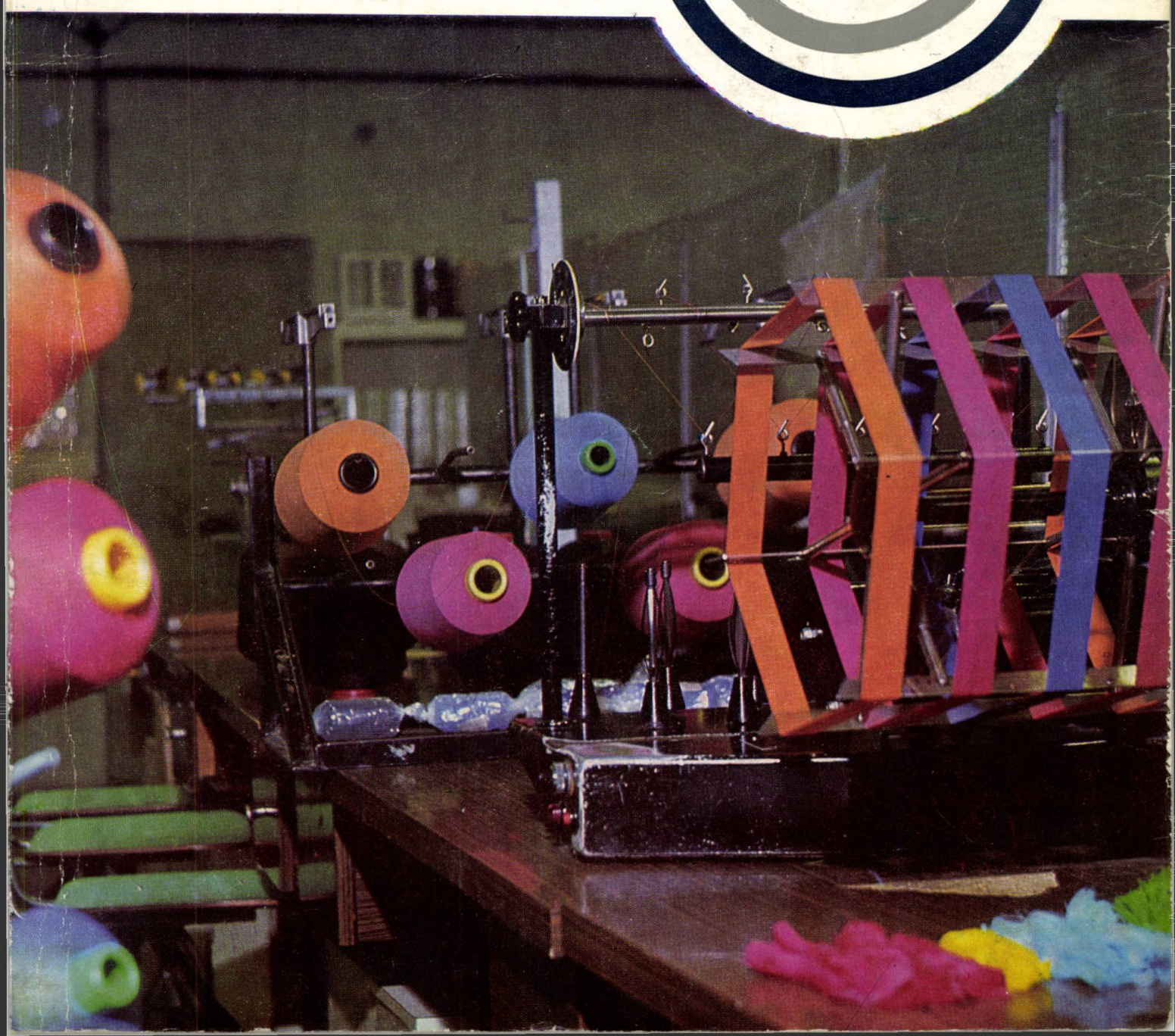
R 1985 JUL 24

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

REFERÁLVA

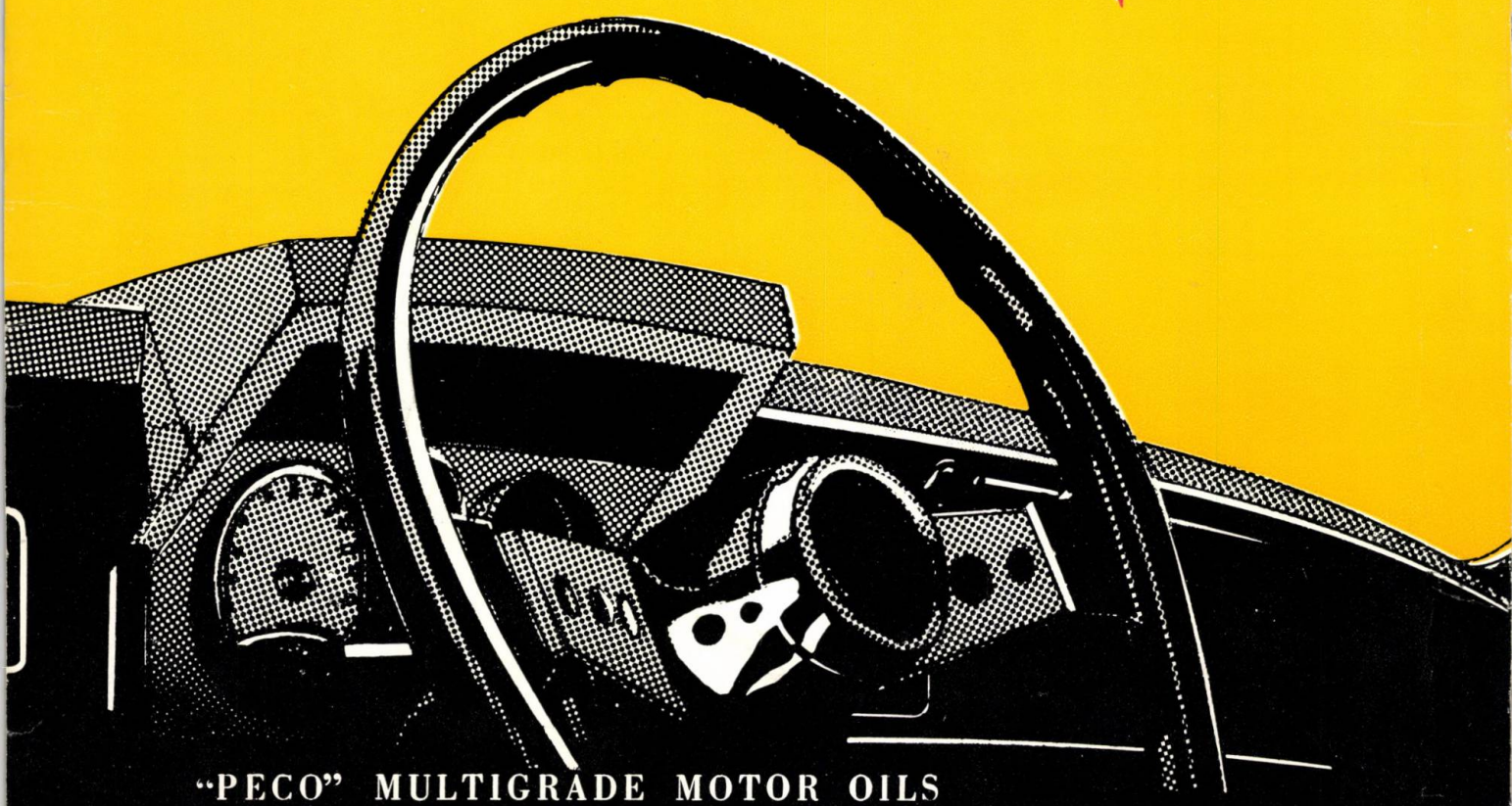
mai 1985
vol. 36 pag. 385—480
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (5) 385—480 (1985)

5



"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest — Romania

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

mai 1985
vol. 36 pag. 385—480
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (5) 385—480 (1985)

5

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE și O. CUZA
Hidroliza nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa-, beta-nesaturați derivați de la benziliden-*p*-nitrofenilacetonitril 389

G. M. GHERASIM și M. SAVA
Aspecte cinetice privind procesul de descompunere termică a N,N′-bis(7-oxabiciclo-2,2,1,5-hepten)dicarboximidei 393

V. ȘUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU și N. ANTOHE
Noi derivați ai acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-D-L-asparagic cu activitate antitumorală potențială 397

L. BEU, J. RUSSU, I. FĂRCĂȘANU și G. BORA
Sinteza unor antiinflamatori și antireumatici acizi 400

L. ONICIU, I. A. SILBERG și F. CIOMOȘ
Electrosinteza adiponitrilului. I. Căi de obținere a adiponitrilului; mecanismul reacției de electrohidrodimerizare a acrilonitrilului la adiponitril 406

A. CĂLUȘARU
Conductibilitatea electrică a compușilor organici. II. Mecanismul de formare a excitațiilor de tip solitonic prin conversia bipolaronilor 411

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN și S. LUNGU
Comportarea sitelor moleculare la uscarea aerului cu conținut diferit de umiditate 419

R. I. FILIP, V. FILIP și C. CALISTRU
Modelarea macrocinetică a procesului industrial de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur. I. Modelarea procesului anodic 423

G. BEIZADEA, E. ROMAN, M. V. POPA și V. DĂSCĂLESCU
Comportarea la coroziune în apa de mare a unor aliaje neferoase 430

S. CREȚU, I. ILIUȚĂ, R. AVRAM și E. CRÎNGUȘ
Studiul proprietăților inhibitoare de coroziune ale sărurilor cuaternare de naftenilamoniu 435

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR și C. LUCA
Posibilități de determinare a urmelor de mangan prin voltametrie de stripping anodic 440

H. NAȘCU, E. MORARU și T. HODIȘAN
Caracterizarea unei noi faze staționare indigene și utilizarea ei în separări prin cromatografia pe strat subțire. I. Separarea aminelor aromatice 446

S. FLOREA și R. GHEORGHE
Studiul unor nitrofenotiazinsulfoxizi prin cromatografie pe strat subțire 449

Ș. TEODORESCU
Metodă de calcul al rezervoarelor de depozitare atmosferice 452

SCURTE COMUNICĂRI

C. ZĂINESCU, D. HANCU, A. RAȘCA și R. Z. TUDOSE
Lungimea de intrare în curgerea filmelor subțiri de lichid la numere Reynolds mari 460

D. CRIȘAN, Z. TOMA, M. ZAHARESCU și M. CRIȘAN
Metodă roentgen—structurală pentru determinarea gradului de schimb al Na^+ cu Ca^{2+} în zeoliți de tip A 461

• Brevete 405, 422, 451 • Documentare 470 • Noutăți pe meridiane 463
• Recenzii 392, 396, 429, 439, 448, 462

Coperta: Combinatul de Fibre Sintetice—Săvinești. Aspect dintr-o secție de producție.

CONTENTS

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA
Nitriles Hydrolysis. Alkaline Hydrolysis of Some Alpha-, Beta-unsaturated Nitriles Derived from Benziliden-*p*-nitrophenylacetonitrile 389

G. M. GHERASIM, M. SAVA
Kinetic Aspects of the Process of Thermal Decomposition of N,N′-bis(7-oxobicyclo-2,2,1,5-heptene)dicarboximide 393

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, N. ANTOHE
New Derivatives of N-(*p*-nitrobenzoil)-D-L-asparagic Acid with Potential Antitumoral Activity 397

L. BEU, J. RUSSU, I. FĂRCĂŞANU, G. BORA
Synthesis of Some Acid Antiimflamators and Antihrheumatic Products 400

L. ONICIU, I. A. SILBERG, F. CIOMOŞ
Adiponitrile Electrosynthesis. I. Methods of Obtaining Adiponitrile: the Mechanism of the Reaction of Electrohydrodimerization of Acrylonitrile to Adiponitrile 406

A. CĂLUŞARU
Electrical Conductibility of Organic Coumpounds. II. The Mechanism of Formation of Solitonic Type Excitations by the Conversion of Bipolarons 411

A. BĂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, S. LUNGU
Behaviour of Molecular Sieves at Drying Air with Different Moisture Content 419

R. I. FILIP, V. FILIP, C. CALISTRU
Macrokinetic Modelling of the Industrial Process of Electrolysis of Concentrated Sodium Chloride Solutions by the Mercury Catode Method. I. Modelling of Anodic Process 423

G. BEIZADEA, E. ROMAN, M. V. POPA, V. DĂSCĂLESCU
Behaviour at Sea Water Corrosion of Some Nonferrous Alloys 430

S. CREŢU, I. ILIUŢĂ, R. AVRAM, E. CRÎNGUŞ
Study of Corrosion Inhibiting Properties of the Quaternary Naphtenylammonium Salts 435

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA
Possibilities of Determining Mangane Traces by Anodic Stripping Voltametry 440

H. NAŞCU, E. MORARU, T. HODIŞAN
Characterization of a New Indigeneous Stationary Phase and Its Use to Separations by Thin Layer Chromatography. I. Separation of Aromatic Amines 446

S. FLOREA, R. GHEORGHE
Study of Some Nitrophenothiazin-sulphoxy Substances by Thin Layer Chromatography 449

Ş. TEODORESCU
Calculus Method for the Atmospheric Storage Tanks 452

BRIEF REPORTS

C. ZĂINESCU, D. HANCU, A. RAŞCA, R. Z. TUDOSE
Inlet Length at the Flowing of Liquid Thin Films at High Reynolds Numbers 460

D. CRIŞAN, Z. TOMA, M. ZAHARESCU, M. CRIŞAN
The Roentgen-structural Method of Determining the Exchange Degree of Na^+ with Ca^{2+} in A Type Zeolites 461

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: Synthetic Fibres Plant-Săvineşti. Aspect from a Production Section

СОДЕРЖАНИЕ

Д. ЗЭВОЯНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, О. КУЗА
Исследование гидролиза нитридов. Щелочный гидролиз некоторых альфа, бета ненасыщенных производных бензилиден-п-нитрофенилацетонитрила 389

Г. М. ГЕРАСИМ, М. САВА
Кинетические аспекты процесса термического разложения N,N′-бис/7-оксабицикло-2,2,1,5-гептен/ дикарбоксимида 393

В. ШУНЕЛЬ, К. ЧУГУРЯНУ, К. БУДЯНУ, Н. АНТОХЕ
Новые производные N-/п-нитробензоил/-D-L-аспарагиновой кислоты с потенциальным противоопухолевым действием 397

Л. БЕУ, Ж. РУССУ, И. ФЭРКЭШАНУ, Г. БОРА
Вклад в синтез некоторых антиопухолевых и антиревматических кислот 400

Л. ОНИЧУ, И. А. ЗИЛЬБЕРГ, Ф. ЧОМОШ
Электросинтез адипонитрила. I. Пути получения адипонитрила: механизм реакции электрогидродимеризации акрилонитрила на адипонитрил 406

А. КЭЛУШАРУ
Электропроводимость органических соединений. II. Механизм возникновения возбуждений солитонового типа путем превращения биполяронов 411

А. БЫЛДЯ, Д. АКСЕНТЕ, М. АБРУДЯН, С. ЛУНГУ
Поведение молекулярных сит при сушке воздуха с различным содержанием влаги 419

Р. И. ФИЛИП, В. ФИЛИП, К. КАЛИСТРУ
Макрокинетическое моделирование промышленного процесса электролиза концентрированных водных растворов хлористого натрия способом ртутного катода. I. Моделирование анодного процесса 423

Г. БЕЙЗАДЯ, Е. РОМАН, М. В. ПОПА, В. ДЭСКЭЛЕСКУ
Поведение при коррозии некоторых цветных сплавов в морской воде 430

С. КРЕЦУ, И. ИЛИУЦЭ, Р. АВРАМ, Е. КРЫНГУШ
Эффект ингибирования коррозии смесей четвертичных солей аммония нафтениламмония 435

И. ТЭНАСЕ, И. ВАРТИРЕС, Н. Д. ТОТИР, К. ЛУКА
Возможности определения следов марганца вольтаметрией анодного стриппинга 440

Х. НАШКУ, Е. МОРАРУ, Т. ХОДИШАН
Характеристика новой стационарной фазы собственного производства и ее применение для разделений тонкослоиной хроматографией. I. Разделение ароматических аминов 446

С. ФЛОРЯ, Р. ГЕОРГЕ
Изучение некоторых нитрофенотиазин-сульфокси с помощью тонкослойной хроматографии 449

Щ. ТЕОДОРЕСКУ
Методы расчета атмосферных резервуаров хранения 452

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. ЗЭЙНЕСКУ, Д. ХАНКУ, А. РАШКА, Р. З. ТУДОСЕ
Длина входа в течение тонких жидких пленок при больших числах Рейнольдса 460

Д. КРИШАН, З. ТОМА, М. ЗАХАРЕСКУ, М. КРИШАН
Рентгено-структурный метод определения степени обмена Na^+ на Ca^{2+} в цеолитах типа А 461

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Обложка: Комбинат синтетических волокон-Сэвинешть. Вид производственного цеха

INHALT

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA

Hydrolyse der Nitrile. Alkalihydrolyse einiger ungesättigter alpha-, beta-Nitrile anfallend von dem Benziliden-*p*-Nitrophenylacetonitril 389

G. M. GHERASIM, M. SAVA

Kinetische Betrachtungen des thermischen Abbauprozesses des N,N′-bis(7-oxabizyklo-2,2,1,5-heptan)dicarboximids 393

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, N. ANTOHE

Neue Derivate der N-(*p*-Nitrobenzoyl)-D-L-asparaginsäure mit potentieler tumoralen Wirkung 397

L. BEU, J. RUSSU, I. FĂRCĂŞANU, G. BORA

Synthese einiger sauerer entzündungshemmender und antirheumatischer Mittel 400

L. ONICIU, I. A. SILBERG, F. CIOMOŞ

Elektrosynthese des Adiponitrils. I. Herstellungsmöglichkeiten des Adiponitrils: der Mechanismus der Elektrohydrodimerisierungsreaktion des Akrylnitrils zu Adiponitril 406

A. CĂLUŞARU

Elektrische Leitfähigkeit der organischen Verbindungen. II. Bildungsmechanismus der Erregungen von solitonischem Typ durch Konversion der Bipolaronen 411

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, S. LUNGU

Das Verhalten der Molekularsiebe bei der Trocknung der Luft mit unterschiedlichem Feuchtigkeitsgehalt 419

R. I. FILIP, V. FILIP, C. CALISTRU

Makrokinetische Modellierung des industriellen Elektrolyseverfahrens der konzentrierten wässerigen Natriumchloridlösungen durch das Verfahren mit Quecksilberkathode. I. Modellierung des anoden Prozesses 423

G. BEIZADEA, E. ROMAN, M. V. POPA, V. DĂSCĂLESCU

Korrosionsverhalten einiger nichteiserner Legierungen im Meereswasser 430

S. CREŢU, I. ILIUŢĂ, R. AVRAM, E. CRÎNGUŞ

Untersuchung der korrosionhemmenden Eigenschaften der quaternären Naphtenylammoniumsalze 435

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA

Bestimmungsmöglichkeiten der Manganspuren durch anodische Strippingvoltametrie 440

H. NAŞCU, E. MORARU, T. HODIŞAN

Charakterisierung einer neuen stationären Phase und derer Verwendung zur Trennung mit Dünnschichtchromatographie. I. Trennung der aromatischen Amine 446

S. FLOREA, R. GHEORGHE

Untersuchung einiger Nitrophenothiasin-sulfoxy durch Dünnschichtchromatographie 449

Ş. TEODORESCU

Rechnungsmethode für Lagerungsbehälter unter atmosphärischem Druck 452

KURZBERICHTE

C. ZĂINESCU, D. HANCU, A. RAŞCA, R. Z. TUDOSE

Eintrittslänge bei der Strömung der dünnen Flüssigkeitsfilme mit grossen Reynolds-Zahlen 460

D. CRIŞAN, Z. TOMA, M. ZAHARESCU, M. CRIŞAN

Röntgen-strukturale Methode zur Bestimmung des Wechselgrades von Na^+ mit Ca^{2+} in den Zeolithen vom Typ A 461

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Titelbild: Das Kombinat für Synthesefasern Săvineşti. Ansicht einer Produktionssparte

SOMMAIRE

D. ZĂVOIANU, S. MOGA-GHEORGHE, O. CUZA

Hydrolyse des nitriles. Hydrolyse alcaline de quelques nitriles alpha-béta, nonsaturés, dérivés du benzylidène-*p*-nitrophénylacétonitrile 389

G. M. GHERASIM, M. SAVA

Aspects cinétiques concernant le processus de décomposition thermique de la N, N'-bis(7-oxabicyclo-2,2,1,5-heptène)dicarboxymide 393

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, N. ANTOHE

Nouveaux dérivés de l'acide N-(*p*-nitrobenzoil)-D-L-asparagique à activité antitumorale potentielle 397

L. BEU, J. RUSSU, I. FĂRCĂŞANU, G. BORA

Synthèse de quelques antiinflamatoires et antirhumatiques acides 400

L. ONICIU, I. A. SILBERG, F. CIOMOŞ

Electrosynthèse de l'adiponitrile. I. Voies d'obtention de l'adiponitrile; mécanisme de la réaction d'électrohydrodimérisation de l'acrylonitrille à l'adiponitrile 406

A. CĂLUŞARU

Conductibilité électrique des composés organiques. II. Mécanisme de formation des excitations de type solitonique par la conversion des bipolarons 411

A. BÂLDEA, D. AXENTE, M. ABRUDEAN, S. LUNGU

Comportement des tamis moléculaires au séchange de l'air à contenu différent d'humidité 419

R. I. FILIP, V. FILIP, C. CALISTRU

Simulation macrocinétique du processus industrial d'électrolyse des solutions aqueuses concentrées de chlorure de sodium par le procédé à cathode de mercure. I. Simulation du processus anodique 423

G. BEIZADEA, E. ROMAN, M. V. POPA, V. DĂSCĂLESCU

Comportement à la corrosion de quelques alliages non ferreux dans l'eau de mer 430

S. CREŢU, I. ILIUŢĂ, R. AVRAM, E. CRÎNGUŞ

Etude des propriétés inhibitioires de corrosion des sels quaternaires de naphténylammonium 435

I. TĂNASE, I. VARTIRES, N. D. TOTIR, C. LUCA

Possibilités de détermination des traces de manganèse par voltamétrie de stripping anodique 440

H. NAŞCU, E. MORARU, T. HODIŞAN

Caractérisation d'une nouvelle phase stationnaire indigène et son utilisation dans les séparations par chromatographie à couche mince. I. Séparation des amines aromatiques 446

S. FLOREA, R. GHEORGHE

Etude des quelques nitrophénothiazine-sulfoxydes par chromatographie à couche mince 449

Ş. TEODORESCU

Méthode de calcul des réservoires de stockage atmosphériques 452

C. ZĂINESCU, D. HANCU, A. RAŞCA, R. Z. TUDOSE

Longueur d'entrée à l'écoulement des film minces de liquide aux numéros Reynolds grands 460

D. CRIŞAN, Z. TOMA, M. ZAHARESCU, M. CRIŞAN

Méthode roentgen-structurale pour déterminer le degré d'échange du Na^+ à Ca^{2+} en zéolithes de type A 461

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. România

Couverture: Combinat de fibres synthétiques — Săvineşti. Aspect d'une section de production.

A XI-A CONFERINȚĂ INTERNAȚIONALĂ DE ENERGETICĂ INDUSTRIALĂ

Organizată de societăți științifice și tehnice din țările socialiste, cea de-a XI-a Conferință internațională de energetică industrială a prilejuit un larg schimb de experiență în activitatea de reducere a consumurilor de energie sub toate formele la consumatori. La lucrările Conferinței au participat circa 500 de reprezentanți din diverse ministere, uzine, institute de cercetare-proiectare și învățămînt superior din R. P. Bulgaria, R. S. Cehoslovacă, R. D. Germană, R. F. Germania, R. S. România, R. A. Siria, R. P. Ungară și U.R.S.S. Lucrările conferinței s-au desfășurat între 17 și 21 septembrie 1984 în cadrul a cinci secții de comunicări (A.1-A.5) însumînd 143 de referate, patru simpozioane (B.1-B.4) și patru grupe specializate pe ramuri (C.1-C.4), și anume:

Secția A.1. Conducerea și planificarea utilizării raționale a energiei la nivelul economiei naționale.

Secția A.2. Utilizarea rațională a energiei în domenii cu procese de ardere la temperaturi și presiuni înalte și în electroliză.

Secția A.3. Utilizarea rațională a energiei în domeniul temperaturilor coborîte, combinate eventual cu procese de evaporare din industriile prelucrătoare.

Secția A.4, Reducerea necesarului de căldură pentru încălzirea, ventilarea și condiționarea aerului în halele industriale și în agricultură.

Secția A.5. Reducerea necesarului de energie pentru transportul mărfurilor.

Simpozionul B.1. Perfecționarea pregătirii cadrelor în domeniul energeticii industriale.

Simpozionul B.2. Fiabilitatea instalațiilor energetice industriale.

Simpozionul B.3. Energetica industrială și protecția mediului înconjurător.

Simpozionul B.4. Consumuri specifice de energie.

Reuniunile grupelor de lucru specializate pe ramuri s-au desfășurat în întreprinderi sau instituții de profil:

Grupa C.1 la Combinatul Chimic Fürstenwald — probleme energetice în industria chimică.

Grupa C.2 la Oțelăria Brandenburg — probleme energetice în siderurgie.

Grupa C.3 la Academia de Construcții a R.D.G. din Berlin — probleme energetice în industria materialelor de construcții.

Grupa C.4 în Intreprinderea textilă și confecții din Cottbus — probleme de energetică în industria textilă.

Cele 35 de rapoarte grupate în cadrul secției A.1 cuprind analiza dezvoltării energeticii industriale, conducerea și planificarea activității de economisire a energiei, reglementări legale privind utilizarea rațională a energiei, stimularea materială pentru personalul angrenat în utilizarea rațională a energiei, dezvoltarea nivelului educațional al personalului, în direcția utilizării economice a energiei. S-au evidențiat următoarele aspecte:

— preocupări pentru o reducere a ratei de creștere a consumului de energie, rezultată din aplicarea consecventă a măsurilor de utilizare rațională a energiei;

— eforturi deosebite pentru utilizarea resurselor energetice naționale și a resurselor energetice refolosibile proprii, reducîndu-se astfel importurile de energie, în special sub formă de petrol;

— control periodic al stării utilajelor și instalațiilor mari consumatoare de energie, cu scopul elaborării măsurilor de raționalizare a consumurilor energetice: modernizări, înlocuiri etc.;

— renunțarea la tehnologiile învechite și introducerea unor tehnologii avansate care permit obținerea de importante reduceri ale consumurilor specifice de energie;

— determinarea gradului de perfecționare energetică a proceselor tehnologice prin compararea procesului real cu un proces tehnologic ideal, metodă care permite evidențierea locurilor cu pierderi mari;

— în acțiunea de creștere a economiei de energie, un rol important îl au normativele de consum de energie, programele energetice, politica de prețuri și măsuri stimulatorii, care au influență pozitivă asupra disciplinei și activității de reducere a consumurilor energetice.

Un număr de 42 de referate grupate în cadrul lucrărilor secției A.2 au analizat nivelul energetic al proceselor cu temperaturi și presiuni de funcționare ridicate și/sau energointensive. Au fost analizate aspecte economice, matematice și termodinamice privind ridicarea eficienței energetice, și utilizarea rațională a energiei în diverse sectoare industriale care folosesc astfel de procese: fabricarea sticlei, cimentului, materialelor de construcții, în metalurgie, chimie și electroliză. Pentru creșterea eficienței energetice a acestor procese s-au evidențiat următoarele posibilități:

— utilizarea intensă a resurselor energetice refolosibile;

— înzestrarea instalațiilor cu sisteme de măsură, comandă, reglaj și automatizare complexă cu posibilități de intervenție pentru reducerea consumurilor de energie;

— utilizarea entalpiei tuturor substanțelor care intră și/sau ies din proces.

Procesele tehnologice cu temperaturi coborîte, combinate cu procese de evaporare analizate în special pentru aplicațiile din industriile prelucrătoare, au făcut obiectul a 32 de referate reunite în lucrările secției A.3. Principalele preocupări privesc economia de energie în procese de uscare, distilări, răciri, instalații de frig și pompe de căldură. Pentru economia energetică a proceselor industriale este esențială utilizarea energiilor refolosibile prin combinarea energetică în complexe sisteme teritoriale cu un înalt grad de corelare între cererea de energie și posibilitățile de acoperire a ei.

Utilizarea rațională a energiei pentru încălzire, ventilarea și condiționarea aerului din halele industriale și agricultură au făcut obiectul a 19 referate grupate în lucrările secției A.4. Principalii parametri care determină climatizarea, respectiv temperaturile, cantitatea de apă, viteza și gradul de puritate a aerului din incintă și temperaturile suprafețelor exterioare ale surselor de căldură, trebuie corelați cu caracteristicile clădirii (nivel izolații) și factorii de amplasament. Scăderea pierderii fluxului de căldură poate fi diminuată prin limite economice și poate fi obținută prin recircularea căldurii, micșorarea risipei de energie primară, creșterea presiunii izolațiilor termice.

În secția A.5, care a reunit 15 referate, au fost analizate diverse aspecte de reducere a consumului de energie în transporturi, rezultînd următoarele posibilități:

— reducerea volumului de transport prin îmbunătățirea tehnologiilor de producție, eliminîndu-se transporturile neraționale, îmbunătățirea raportului dintre volumul încărcăturii transportate și cel al activității de transport, îmbunătățirea legăturilor de cooperare;

— reducerea distanței medii de transport al mărfurilor cu ajutorul optimizării transportului, a relației producție-transport, rezultînd atît reducerea consumurilor de energie, cît și a cheltuielilor de transport;

— buna gospodărire a mărfurilor transportate;

— planificarea și conducerea activității de transport pe baza indicatorilor reali aprobați și a unei repartiții mai echilibrate a traficului între toate mijloacele de transport;

— utilizarea la maximum a resurselor teritoriale și extinderea transportului fluvial.

La această conferință România a prezentat un număr de 19 referate. Dintre acestea, două au prezentat probleme de energetică industrială din cadrul Ministerului Industriei Chimice, respectiv:

— Considerații tehnico-economice privind reducerea consumurilor de metal și energie în construcția și exploatarea reactoarelor electrochimice.

— Soluții pentru creșterea stabilității de funcționare a sistemelor de acționare cu motoare sincrone.

Cu ocazia acestei conferințe s-au evidențiat o serie de probleme cu care sînt confruntați în prezent energeticienii din industrie, rezultînd un schimb util de experiență privind diverse moduri de rezolvare cu efecte în acțiunea permanentă de reducere a consumurilor energetice. Se remarcă următoarele lucrări care privesc industria chimică:

— Posibilități de îmbunătățire a procedeului de obținere a hidrogenului.

— Rezultate asupra utilizării gazului natural cu conținut mare de inert.

— Analiza necesarului de combustibil la încălzirea unui produs chimic prin procedeul camerei de mari dimensiuni.

— Reactor cu temperatură înaltă de funcționare, ca sursă de căldură pentru procese industriale energointensive.

— Reducerea consumurilor de energie la producția de leșie electrolitică prin utilizarea membranelor schimbătoare de ioni.

— Considerații asupra suprapunerii cîmpului electromagnetic unor procese de electroliză pentru micșorarea consumului de energie electric.

Cea de-a XII-a Conferință internațională de energetică industrială va fi organizată în anul 1987 în R. S. Cehoslovacă fiind pregătită prin lucrările grupei de chimie reunită în R.S.C. și/sau România.

IOAN NICOLAE

DINU ZĂVOIANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
OLGA CUZA

Hidroliza nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili alfa-, beta-nesaturaţi derivaţi de la benziliden-*p*-nitrofenilacetonitril

C.Z.: 542.938:547.239.2

Pentru a evidenţia influenţa unor efecte de natură inductivă care au loc în molecula unor nitrili alfa-, beta-nesaturaţi, s-a studiat comportarea la hidroliză alcalină a unor benziliden-p-nitrofenilacetonitrili substituiţi în nucleu. Pe baza constantelor de hidroliză alcalină s-au calculat parametrii de activare corespunzînd stării de tranziţie a reacţiei.

In order to render evident the influence of some effects of the inductive nature which occurs in the molecule of some aromatic unsaturated alpha-, beta-nitriles, the paper studied the behaviour to alkaline hydrolysis of the benzylidene p-nitro-phenylacetonitrile substituted in the nucleus. On the basis of alkaline hydrolysis constants the activation parameters corresponding to the transition state of the reaction have been calculated.

Для выявления влияния некоторых индуктивных эффектов, происходящих в молекуле некоторых альфа, бета ненасыщенных нитрилов было изучено поведение при гидролизе некоторых замещенных в ядре бензилиден-п-нитрофенил-ацетонитрилов. На основе констант щелочного гидролиза рассчитывались параметры активации, соответствующие переходному состоянию реакции.

Într-o serie de note [1—4] s-a urmărit comportarea la hidroliza alcalină a unor nitrili aromatici alfa-, beta-nesaturaţi, în vederea stabilirii unor relaţii privind influenţa pe care o au diverşii substituenţi din nucleul aromatic asupra constantelor de viteză şi a parametrilor de activare.

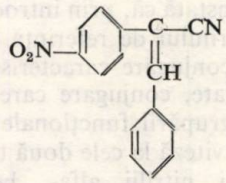
S-a constatat că în reacţia de hidroliză alcalină a nitrililor alfa-, beta-nesaturaţi se manifestă efectele electronice respingătoare sau atrăgătoare de electroni exercitate de către substituenţii nucleului aromatic.

În continuarea cercetărilor, în această notă sînt tratate influenţele constatate la hidroliza alcalină a unei serii de nitrili alfa-, beta-nesaturaţi derivaţi de la benziliden *p*-nitrofenilacetonitril.

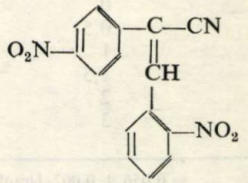
Astfel, sînt studiaţi din punct de vedere cinetic următorii nitrili:

— *p*-nitrofenilacetonitrilul $O_2N—C_6H_4—CH_2—CN$

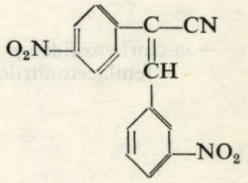
— benziliden-*p*-nitrofenil-acetonitrilul



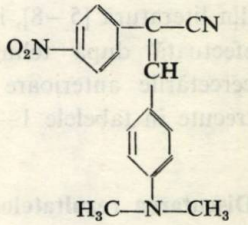
— *o*-nitrobenziliden-*p*-nitro-fenilacetonitrilul



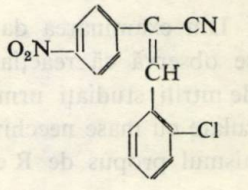
— *m*-nitrobenziliden-*p*-nitro-fenilacetonitrilul



— *p*-dimetilaminobenziliden-*p*-nitrofenilacetonitrilul



— *o*-clorbenziliden-*p*-nitro-fenilacetonitrilul



Dr. chim. DINU ZĂVOIANU şi dr. chim. OLGA CUZA, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, Institutul de Cercetări pentru Pesticide — Bucureşti.

Tabelul 1

HIDROLIZA NITRILILOR ALFA-, BETA-NESATURAȚI LA 99,8°C
$a = 0{,}2480$ mol/l $b = 0{,}9980$ mol/l

p-Nitrofenilacetonitril		Benziliden-*p*-nitrofenilacetonitril		*o*-Nitrobenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril	
t, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0212	1	0,0101	0,5	0,0016
0,75	0,0368	2,5	0,0216	1	0,0042
1	0,0512	3,5	0,0305	2	0,0156
1,5	0,0715	4,5	0,0549	3	0,0172
2	0,0878	7	0,0651		
		9	0,0798		
$k_{mediu} = 0{,}218 \pm 0{,}003$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}042 \pm 0{,}01$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}018 \pm \pm 0{,}01$ 1/mol.h	

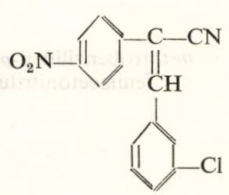
m-Nitrobenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril		*p*-Dimetilaminobenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril		*o*-Clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril	
t, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*
0	0	0	0	0	0
1	0,0065	0,5	0,0090	0,5	0,0097
1,5	0,0136	1	0,0197	1	0,0157
2	0,0179	1,5	0,0288	1,5	0,0227
3	0,0251	2,5	0,0410	2	0,0272
		5	0,0690	3	0,0342
$k_{mediu} = 0\ 027 \pm 0{,}001$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}078 \pm 0{,}02$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}065 \pm \pm 0{,}002$ 1/mol.h	

m-Clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril

t, *h*	*x*
0	0
0,5	0,0070
1	0,0131
1,5	0,0202
2	0,0241
3	0,0314

$k_{mediu} = 0{,}056 \pm 0{,}002$ 1/mol.h

— *m*-clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitrilul



Tabelul 2

HIDROLIZA NITRILILOR ALFA-, BETA-NESATURAȚI LA 117°C
$a = 0{,}2480$ mol/l $b = 0{,}9980$ mol/l

p-Nitrofenilacetonitril		Benziliden-*p*-nitrofenil acetonitril		*o*-Nitrobenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril	
t, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0250	0,25	0,0090	0,5	0,0119
0,5	0,0510	0,5	0,0171	1	0,0227
0,75	0,0719	0,75	0,0253	1,5	0,0317
1	0,0860	1	0,0314	2,5	0,0477
1,25	0,0982	1,25	0,0389	4	0,0655
$k_{mediu} = 0{,}432 \pm 0{,}001$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}139 + 0{,}003$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}091 \pm \pm 0{,}003$ 1/mol.h	

m-Nitrobenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril		*p*-Dimetilaminoben — ziliden-*p*-nitrofenilaceto-nitril		*o*-Clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril	
t, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*	*t*, *h*	*x*
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0139	0,25	0,0135	0,25	0,0103
1	0,0271	0,5	0,0281	0,3	0,0221
2	0,0455	0,75	0,0394	0,75	0,0330
3	0,0621	1	0,0507	1	0,0414
5	0,0858	1,25	0,0619	1,25	0,0491
		1,5	0,0693	1,5	0,0569
$k_{mediu} = 0{,}104 \pm 0{,}02$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}233 \pm 0{,}01$ 1/mol.h		$k_{mediu} = 0{,}181 \pm \pm 0{,}003$ 1/mol.h	

m-Clorbenziliden-*p*-nitrofenilacetonitril

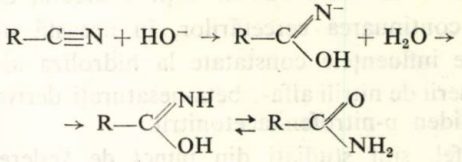
t, *h*	*x*
0	0
1	0,0326
1,25	0,0411
1,5	0,0497
1,75	0,0560
2	0,0621
2,25	0,0663
2,5	0,0785

$k_{mediu} = 0{,}146 \pm 0{,}01$ 1/mol.h

Nitrilii studiați au fost sintetizați conform datelor din literatură [5—8], iar hidroliza lor alcalină a fost efectuată după tehnica experimentală folosită în cercetările anterioare [9]. Rezultatele obținute sînt trecute în tabelele 1—2.

Discutarea rezultatelor

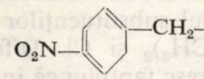
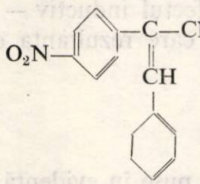
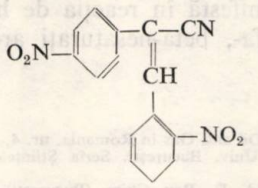
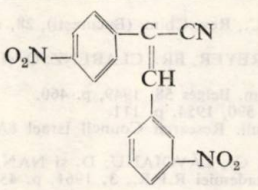
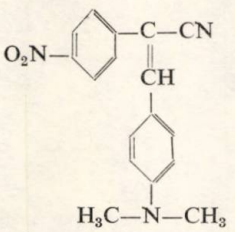
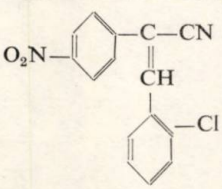
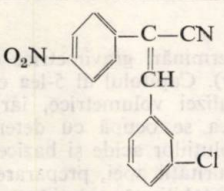
Din examinarea datelor cuprinse în tabelele 1—2 se observă că reacția de hidroliză alcalină a seriei de nitrili studiați urmează mersul reacțiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă mecanismul propus de R e m i c k [7], în sensul atacului nucleofil al ionului oxidril asupra atomului de carbon al grupării funcționale nitril:



În tabelul 3, sînt consemnate valorile parametrilor de activare, energiei de activare, entalpiei de activare și entropiei de activare, calculate cu ajutorul constantelor de viteză. Din datele cuprinse în acest tabel se constată că, prin introducerea electronilor în molecula nitrilului de referință (*p*-nitrofenilacetonitril), are loc o conjugare caracteristică sistemelor alfa-, beta-nesaturate, conjugare care determină polarizarea inversă a grupării funcționale nitril. Ca urmare, constantele de viteză la cele două temperaturi scad simțitor pentru toți nitrilii alfa-, beta-nesaturați, comparativ cu nitrilul de referință (*p*-nitrofenilacetonitrilul).

Prin introducerea grupărilor nitro NO_2, puternic atrăgătoare de electroni, în molecula benziliden-*p*-

Tabelul 3

Nitrilul	$k_{99,8°C}$ l/mol.h	$k_{117°C}$ l/mol.h	E, kcal/mol	$\Delta H^{\neq}$, kcal/mol	$\Delta S^{\neq}$, u.e.
	0,218	0,434	11,6	10,8	— 32
	0,042	0,139	19,7	18,9	— 29
	0,018	0,091	32,2	26,4	— 27
	0,027	0,014	22,7	21,9	— 28
	0,078	0,233	18,4	17,6	— 30
	0,065	0,181	18	17,2	— 29,9
	0,054	0,146	16,7	15,9	— 29,6

nitrofenilacetonitrilului, constantele de viteză scad față de constanta de viteză a benziliden-*p*-nitrofenilacetonitrilului, iar prin introducerea de substituenți respingători de electroni, ca atomul de Cl sau $-N(CH_3)_2$, constantele de viteză cresc față de constanta de viteză a benziliden-*p*-nitrofenilacetonitrilului.

Parametrii de activare

Examinînd datele referitoare la valorile entropiilor de activare și ale entalpiilor de activare, se poate reprezenta grafic variația celor doi parametri, unul față de celălalt, obținîndu-se o dreaptă caracteristică (fig. 1).

Din datele consemnate în tabelul 3, se observă că seria benziliden-*p*-nitrofenilacetonitrilului prezintă entalpii și entropii de activare mai mari decît pentru nitrilul de referință, *p*-nitrofenilacetonitrilul. Creșterea valorilor parametrilor de activare se poate datora efectelor inductive și electromere, care determină o accentuare a inhibiției polare a solvatării centrului de reacție mai mult în starea de tranziție a reacției, decît în starea inițială.

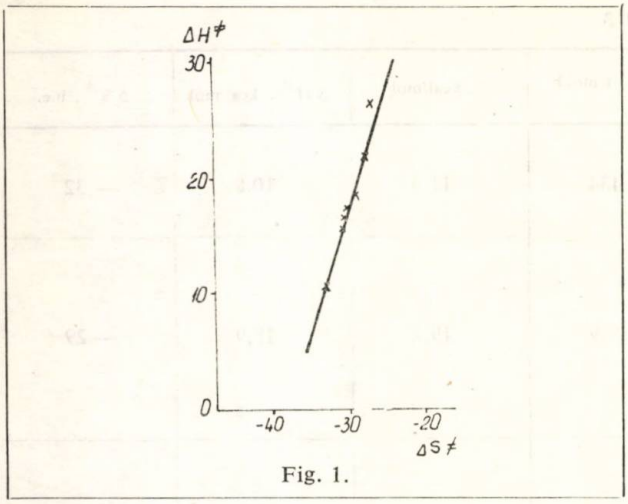


Fig. 1.

Analizînd datele referitoare la termenii cu NO_2 în moleculă, se constată că prezenţa grupării NO_2 în poziţia meta diminuează inhibiţia polară a solvatării centrului de reacţie, în comparaţie cu izomerul *p*-NO_2.

Probabil, diferenţa de comportare între poziţiile meta şi para se explică prin faptul că în poziţia meta acţionează numai efectul inductiv — I, în timp ce în poziţia para acţionează ambele efecte — I şi — E.

Prin diminuarea inhibiţiei polare a solvatării centrului de reacţie este permisă orientarea moleculelor solventului în jurul centrului de reacţie în starea de tranziţie mai mult decît în starea iniţială, numărul mişcărilor interne ale radicalilor legaţi de centrul de reacţie scăzînd simţitor. Valorile entalpiilor de activare şi entropiilor de activare scad. Acest efect de diminuare a inhibiţiei polare a centrului de reacţie este şi mai pronunţat în cazul substituenţilor respingători de electroni ca -$N(CH_3)_2$ şi Cl. Diferenţele dintre izomerii cu Cl se datoresc faptului că în poziţia meta se manifestă numai efectul inductiv — I, comparativ cu poziţia orto, în care rezultanta efectelor este + E.

Concluzii

În această lucrare au fost puse în evidenţă efectele electronice care se manifestă în reacţia de hidroliză alcalină a nitrililor alfa-, beta-nesaturaţi aromatici.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry, Oil and Gas in Romania, nr. 4, 1969, p. 16
2. ZĂVOIANU, D., Analele Univ. Bucureşti, Seria Ştiinţelor Naturii, nr. 2, 1971, p. 183.
3. ZĂVOIANU, D. şi CAVADIA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), **29**, nr. 8. 1978, p. 464.
4. ZĂVOIANU, D., BORNAZ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **28**, nr. 6, 1977, p. 518.
5. PFEIFFER, P., BEHR, H., BREYER, BR., CLARENZ, O. şi KÜBLER, H., Ann. 465, 1928, p. 20.
6. MERCKX, R., Bull. Soc. Chim. Belges **58**, 1949, p. 460.
7. RIED, W., WILK, M., Ann. 590, 1954, p. 111.
8. PATAI, S., ISRAELI, Y., Bull. Research Council Israel **8A**, 1959, p. 179; C.A. 55, 1961, 3500 f.
9. ANGELESCU, E., VASILIU, G., ZĂVOIANU, D. şi NAN, F., Studii şi cercetări de chimie, Ed. Academiei R.P.R., 3, 1961, p. 459.

Intrat în redacţie: 30.IV.1984

recenzii

* * * Chemisches Praktikum. 6., durchgesehene Auflage. **Lucrări practice de chimie. Ediţia a şasea, revăzută.** Ed. G. Zimmermann, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984, 64 pag.

Cartea face parte din seria „Fundamentele chimiei", cuprinzînd 6 volume, dintre care unele au fost recenzate anterior. Sugestiile a numeroase cadre didactice şi ale Comisiei centrale de specialitate pentru chimie au determinat colectivul de autori să prelucreze întregul material destinat noii ediţii, pentru a corespunde cît mai bine cerinţelor specializării. Cunoştinţele teoretice pe care se bazează lucrările practice ce sînt executate de studenţi după actuala ediţie a cărţii „Chemisches Praktikum" sînt cuprinse în manualele „Chimie generală" şi „Chimia apei" din aceeaşi serie de manuale didactice. Executarea lucrărilor practice de chimie are drept scop perfecţionarea îndemînării profesionale şi stimularea înţelegerii şi soluţionării prompte de către studenţi a problemelor curente ale chimiei aplicative. Întrebările de control cuprinse la fiecare lucrare practică oferă studentului posibilitatea verificării cunoştinţelor însuşite. Pentru fiecare lucrare practică sînt indicate substanţele chimice şi aparatura de laborator necesare, uşor accesibile din dotarea curentă a laboratoarelor didactice de chimie, iar metodica executării lucrărilor se bazează pe experienţa acumulată în decursul multor ani de muncă în laborator.

După o succintă introducere în problematica lucrărilor practice, sînt expuse concis protecţia, securitatea şi igiena muncii în laboratoarele de lucrări practice de chimie, reacţiile „clasice" de recunoaştere a cationilor şi anionilor şi cîteva determinări gravimetrice (Ni, Pb, Fe^{3+}, Cu^{2+}). Capitolul al 5-lea este consacrat analizei volumetrice, iar capitolul al 6-lea se ocupă cu determinarea *p*H-ului soluţiilor acide şi bazice. Determinarea durităţii apei, prepararea, identificarea şi stabilitatea soluţiilor coloidale, dependenţa de concentraţie şi de temperatură a vitezei de reacţie, reacţiile cu formare de combinaţii chimice complexe sînt exemplificate prin prepararea a 4 complecşi solubili în apă. Ca lucrări practice la procedee electrochimice sînt prezentate cuprarea şi aloxidarea (eloxarea). Determinarea punctului de topire şi a punctului de fierbere, identificarea substanţelor organice, identificarea unui material plastic încheie cartea.

Deosebita concizie, claritatea expunerii şi stilul sobru sînt calităţi evidente ale acestui manual de lucrări practice de chimie.

M. GHERMAN

GEORGETA M. GHERASIM
MITICĂ SAVA

Aspecte cinetice privind procesul de descompunere termică a N,N'-bis(7-oxabiciclo-2,2,1,5-hepten)dicarboximidei

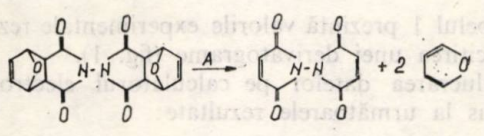
C.Z.: 66.092:547.461.5

S-au studiat aspectele cinetice ale reacției de descompunere termică a N,N'-bis(7-oxabiciclo-2,2,1,5-hepten)dicarboximidei, utilizînd analiza termogravimetrică și termodiferențială. Metoda diferențială și integrală au condus la ordinul de reacție n = 0 și la energii de activare ce s-au corelat satisfăcător cu valoarea medie determinată prin metoda suprafețelor a lui Reich și Levi. Reacția de descompunere termică este un proces endoterm, însoțit de homopoliadiția termică a produsului final în procent de 10%, scindarea inițială a moleculelor de dicarboximidă avînd loc la energii de activare mari (circa 157 kcal/mol).

The kinetics of the decomposition reaction of N,N'-bis(7-oxabicyclo-2,2,1,5-hepten)dicarboximide was studied using the thermogravimetric and differential thermal analyses. The integral and differential methods led to the reaction order n = 0 and to the activation energies which correlated well with the medium value determined by the surface method of Reich and Levi. The thermal decomposition reaction is an endothermal process, accompanied by 10% thermal homopolyaddition of the final product, the initial scission of the dicarboximide molecules taking place at high activation energies (≈ 157 kcal/mole).

Были изучены кинетические аспекты реакции термического разложения N,N'-бис(7-оксабицикло-2,2,1,5-гептен)дикарбоксимида, используя термогравиметрический и термодифференциальный анализ. Дифференциальный и интегральный методы привели к порядку реакции n = 0 и энергиям активации, хорошо коррелирующимся с средним значением, определенным методом поверхностей Рейха и Леви. Реакция термического разложения является эндотермическим процессом, сопровождающимся термическим гомополиприсоединением конечного продукта в размере 10%, начальное расщепление молекул дикарбоксимида имея место с большими энергиями активации (около 157 Ккал/мол).

N,N'-Bis(7-oxabiciclo-2,2,1,5-hepten) dicarboximida (BOHD) (I) reprezintă un intermediar în sinteza N,N'-bismaleinimidei (II) [1, 2], monomer utilizat la prepararea polimerilor termostabili și a rășinilor termorigide. Această lucrare prezintă un studiu asupra aspectelor cinetice ale procesului de descompunere termică a BOHD (I), prin metoda diferențială (Freeman-Carroll) și integrală (Coats-Redfern) aplicate pe un calculator electronic, folosind un program scris în limbaj Fortran [3] și prin metoda suprafețelor a lui Reich și Levi [4]. Reacția de descompunere este reprezentată în schema 1.



(I) (II) (III)

Dr. chim. GEORGETA M. GHERASIM și chim. MITICĂ SAVA, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" – Iași.

Partea experimentală

Punctele de topire s-au luat în capilare deschise, utilizînd un aparat tip Gallenkamp. Microanalizele s-au efectuat cu ajutorul unui aparat Mod. 1102 Carlo Erba. Spectrele în IR s-au înregistrat pe un spectrofotometru tip Unicam-SP-200, pe pastile de KBr. Analizele termogravimetrice necesare studiului cinetic, s-au efectuat în aer, cu ajutorul unui Derivatograf Erdy Paulik MOM-Budapest, la trei viteze de încălzire (6, 9 și 12°C/min). Pentru facilitarea culegerii datelor și respectarea momentului t (tabelul 1), pentru fiecare din cele trei curbe conduse între 0—300°C (fig. 1), peste derivatogramă s-a suprapus o hîrtie de calc milimetric. După efectuarea citirilor corespunzătoare, datele s-au prelucrat pe un calculator tip Felix C-32. Viscozitățile inerente s-au măsurat cu ajutorul unui viscozimetru Ubbelohde, în acid sulfuric la 20°C, cu concentrație 0,5%.

N,N'-Bis(7-oxabiciclo-2,2,1,5-hepten) dicarboximida (BOHD) (I) s-a preparat din anhidrida 3,6-endoxo-1,2,3,6-tetrahidroftalică (2 moli) [5] și hidrat de

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND DESCOMPUNEREA TERMICĂ A BOHD

Nr.	w_t	dw/dt	T, °C	ΔT, °C
1	1	4,0	152,0	0
2	5	31,0	156,5	1,5
3	9	54,5	158,5	3,5
4	13	73,0	159,5	6,0
5	17	92,0	160,5	8,0
6	21	110,0	161,5	9,8
7	25	122,5	162,0	11,5
8	29	142,0	162,8	13,5
9	33	168,0	163,2	15,7
10	37	190,0	163,6	17,5
11	41	212,0	163,8	19,5
12	45	228,0	163,9	21,5
13	49	252,0	164,0	23,5
14	53	273,0	164,2	25,8
15	57	260,0	164,6	27,5
16	61	238,0	165,0	29,5
17	65	218,8	166,5	30,0
18	69	198,0	167,5	30,0
19	73	164,0	170,0	29,5
20	77	126,0	173,5	27,0
22	81	83,0	178,0	22,8
22	85	54,5	183,0	17,7
23	89	38,8	189,0	13,2
24	93	31,5	196,0	9,0
25	97	27,5	203,5	5,2

Caracteristici: proces endoterm cu un virf; $w_\infty = 100$; $T_i = 149°$; $T_m = 164{,}2°$; $T_f = 213{,}5°$, în care T_i, T_m şi T_f sînt, respectiv, temperatura iniţială, maximă şi finală corespunzătoare pierderilor în greutate iniţiale, maxime şi finale, rezultate din derivatogramă.

hidrazină 99% (1 mol), în acid acetic glacial [1]. P.t. 171—172°. Formula brută: $C_{16}H_{12}O_6N_2$, G.M. = = 328,28

C,% calculat: 58,53; găsit: 58,47

H,% calculat: 3,68; găsit: 3,62

N,% calculat: 8,53; găsit: 8,31

Spectrul IR (cm^{-1}): 3480, 3270, 3080, 2998, 2900, 1785, 1720, 1680, 1630, 1519, 1430, 1415, 1305, 1260, 1210, 1190, 1180, 1137, 1085, 1010, 920, 890, 875, 860, 850, 820, 805, 730, 705, 674.

Rezultate şi discuţii

Reacţia de descompunere termică a unei substanţe organice solide poate fi reprezentată prin ecuaţia:

$$a\,A\,(s) \rightarrow b\,B\,(s) + c\,C\,(g)$$

unde, pentru cazul studiat:

A este BOHD (I) în stare solidă (s);
B — N,N'-bismaleinimida (II), în stare solidă (s);
C — furanul (III) în fază gazoasă (g);
a, b şi c — coeficienţii stoichiometrici care, pentru schema 1, sînt: $a = b = 1$ şi $c = 2$.

S-a dovedit [3] că ecuaţia cinetică diferenţială generală pentru reacţia de descompunere a unei substanţe solide este:

$$d\alpha/dt = k^m (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

în care:

α este gradul de transformare a reactantului A în produşii B (s) şi C (g);
k — constanta de viteză;
t — timpul de reacţie;
m şi n — factorii de omogenitate; (n — ordinul de reacţie).

Deoarece procesul studiat nu este catalitic ($m = 0$), ecuaţia (1) devine:

$$d\alpha/dt = k (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Dacă se lucrează cu o viteză de încălzire constantă, $\beta = dT/dt$ şi dacă se utilizează ecuaţia Arrhenius:

$$k = Z\,e^{-E/RT}$$

prin introducerea expresiilor corespunzătoare în ecuaţia (2), rezultă:

$$d\alpha/(1 - \alpha)^n = k/\beta \cdot dt = Z/\beta \cdot e^{-E/RT}\,dt \quad (3)$$

sau

$$\int_0^\infty \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{Z}{\beta}\int_0^T e^{-E/RT}\,dt \quad (4)$$

E fiind energia de activare;
Z — coeficientul preexponenţial;
R — constanta gazelor perfecte.

În condiţii dinamice, reacţia de descompunere termică a BOHD (I) decurge în regiunea 149—203,5°C. Ca urmare, apar dificultăţi în interpretarea cinetică a rezultatelor cu ajutorul ecuaţiilor (3) şi (4). Aceasta a determinat efectuarea analizei cinetice a datelor printr-un program scris în limbaj Fortran, utilizînd metoda integrală (Coats-Redfern) şi diferenţială (Freeman-Carroll) [3], conform ecuaţiilor (5) şi, respectiv, (6):

$$\log [-\ln (1 - \alpha/T^2] = \log ZR/\beta E\,[1 - 2RT/E] - E/2{,}303RT \quad (5)$$

unde $\alpha = w_t/w_\infty$

$$-\Delta \log dw/dt \,/\, \Delta \log w_r = n - E/2{,}303R \cdot 1/\Delta\, T/\Delta \log w_r \quad (6)$$

unde $w_r = w_\infty - w_t$, semnificaţiile literelor fiind:

w_t — pierderea în greutate la momentul t, citită pe curba TG de la punctul de start pînă la linia orizontală;
dw/dt — derivata grafică citită pe curba DTG de la punctul de start la linia orizontală;
T — temperatura (°C) pierderii în greutate la momentul t;
ΔT — diferenţa dintre temperatura probei şi temperatura materialului de referinţă, citită pe curba DTA;
w_∞ — pierderea totală în greutate la sfîrşitul reacţiei.

Tabelul 1 prezintă valorile experimentale rezultate prin citirea unei derivatograme (fig. 1).

Prelucrarea datelor pe calculatorul electronic a condus la următoarele rezultate:

— metoda Coats-Redfern: $E = 93{,}073$, kcal/mol
$n = 0$ (7)

— metoda Freeman-Carroll: $E = 87{,}64$ kcal/mol
$n = 0{,}04$ (8)

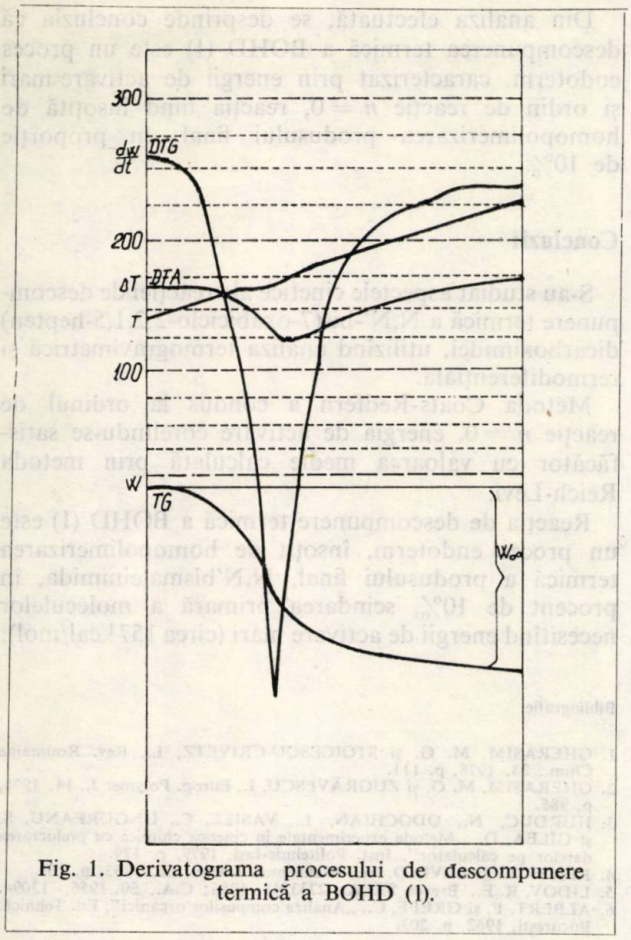


Fig. 1. Derivatograma procesului de descompunere termică a BOHD (I).

Se observă o concordanţă satisfăcătoare pentru energia de activare E, ordinul de reacţie n fiind reprezentat mai bine prin metoda integrală. Aceste metode conduc la valori ale energiei de activare aparente, fără o semnificaţie fizică.

Pentru a determina semnificaţia fizică a energiei de activare E la procesul studiat, s-a recurs la relaţia lui Reich şi Levi [4], aplicată pe domeniul de temperatură 149—203,5°C, ecuaţia (9):

$$E = \frac{\log A_{1+2}/A_1 \times 4{,}6\,(t_1 + 273)\,(t_2 + 273)}{T_2 - T_1} \qquad (9)$$

în care A_1 şi A_2 sînt ariile de sub curba rezultată prin reprezentarea grafică a conversiei α în funcţie de temperatură, corespunzătoare la două temperaturi T_1 şi T_2. Tabelul 2 prezintă datele experimentale.

Reprezentînd grafic valorile energiei, calculate cu ajutorul relaţiei (9), în funcţie de conversie (fig. 2), se obţine o curbă specifică procesului de descompunere termică a BOHD (I), proces în urma căruia se formează N,N′-bismaleinimida (II) şi furnalul (III). Prezenţa furanului (III) a fost pusă în evidenţă prin metode caracteristice.

Din figura 2, se observă că reacţia de degradare termică a BOHD este însoţită de descompunerea termică a imidei (I), conform schemei 1, şi de un proces de homopoliadiţie a produsului final, N,N′-bismaleinimida (II). Porţiunea AB corespunde pierderilor iniţiale de furan (III) din moleculele de BOHD, pierderi însoţite de scăderea bruscă a energiei între

Tabelul 2

VALORILE CALCULATE DIN CURBA CONVERSIE-TEMPERATURĂ ŞI ENERGIILE DE ACTIVARE CORESPUNZĂTOARE

Nr.	Conversie, %	A_1	A_2	E, kcal/mol
1	0,5	0,75	4,50	157,69
2	2,5	5,25	7,00	156,85
3	4,5	12,25	5,50	138,26
4	6,5	17,75	7,50	132,00
5	8,5	25,25	9,50	120,16
6	10,5	34,75	5,75	115,63
7	12,5	40,50	10,80	111,90
8	14,5	51,30	6,20	108,32
9	16,5	57,50	7,00	109,26
10	18,5	64,50	3,90	111,83
11	20,5	68,40	2,15	117,99
12	22,5	70,55	2,35	124,98
13	24,5	72,90	5,10	129,04
14	26,5	78,00	11,00	126,05
15	28,5	89,00	11,80	119,18
16	30,5	100,80	47,25	98,55
17	32,5	148,05	33,50	78,89
18	34,5	181,55	88,75	62,06
19	36,5	270,30	131,25	44,68
20	38,5	401,55	177,75	32,76
21	40,5	579,30	207,50	25,15
22	42,5	786,80	261,00	20,09
32	44,5	1047,80	318,50	16,41
24	46,5	1366,30	356,25	13,79

149 şi 162,8°, conversia punctului minim B fiind de 14,5%. În continuare, datorită temperaturii ridicate, N,N′-bismaleinimida (II) formată suferă, probabil, un proces de homopolimerizare termică între 162,8 şi 164°, caracterizat prin creşterea energiei de activare E cu 20,725 kcal/mol în numai 6 s (fig. 2, *BC*).

Într-adevăr, încălzirea treptată a unei probe de BOHD (I) timp de 13,9 min. între 149 şi 164°C şi

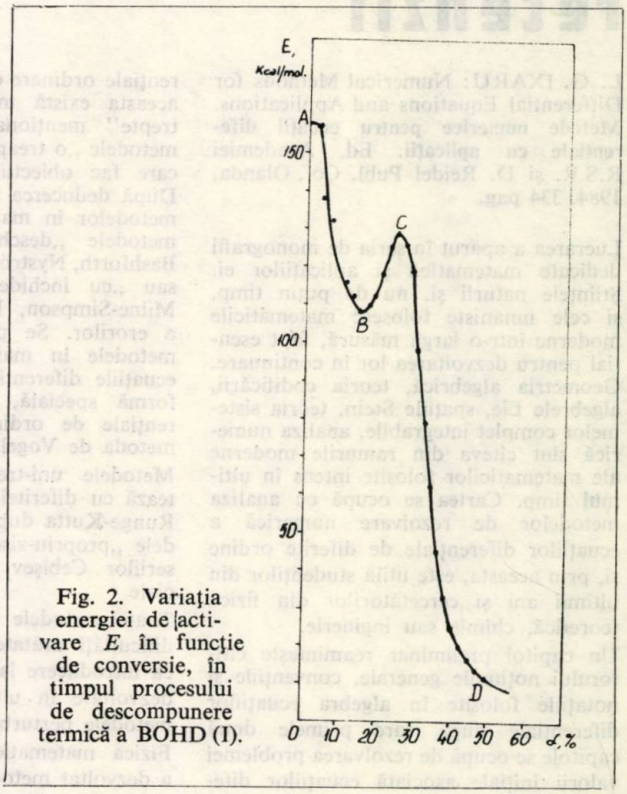
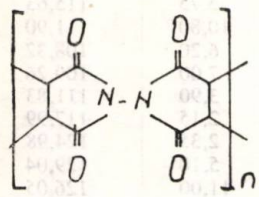


Fig. 2. Variaţia energiei de activare E în funcţie de conversie, în timpul procesului de descompunere termică a BOHD (I).

îndepărtarea monomerului prin spălări repetate cu metanol cald, a condus la un polimer (IV). Acesta prezintă însuşiri similare poli-N,N'-bismaleinimidei obţinută prin homopoliadiţia termică a N,N'-bismaleinimidei (II), fără iniţiator de radicali liberi [1], iar viscozitatea inerentă este de 0,09.

Furanul a fost pus în evidenţă prin comportarea sa faţă de reactivii specifici [6] şi prin proprietăţile fizice (p.f. 31—32°C, $9_H^{20} = 0{,}93$; $n_D^{20} = 1{,}42$), în comparaţie cu probe-martor de Furan original (Fluka).



(IV)

Pe de altă parte, s-a constatat că randamentul în imidă (II) este de 87% [1]. Diferenţa de 13% provine, probabil, din pierderile care se produc prin reacţia de homopolimerizare termică, în timpul descompunerii BOHD (I). Conversia de 10%, corespunzătoare porţiunii BC (fig. 2), pledează în favoarea acestei ipoteze. Restul de 3% ar reprezenta cantitatea de bismaleinimidă (II) ce rămîne solvită în metanol, la recristalizarea finală a topiturii [1].

Porţiunea CD (fig. 2), ce corespunde intervalului de temperatură 164—203,5°, se caracterizează prin micşorarea valorilor energiei de activare (tabelul 2) specifice eliminării unor molecule mici (furan).

Prin urmare, scindarea primară a moleculelor de BOHD (I) necesită energii de activare mari. Dacă se calculează media $E_m = 94{,}65$ kcal/mol (tabelul 2), se obţine o valoare apropiată celei rezultate prin metoda Coats-Redfern, relaţia (7).

Din analiza efectuată, se desprinde concluzia că descompunerea termică a BOHD (I) este un proces endoterm, caracterizat prin energii de activare mari şi ordin de reacţie $n = 0$, reacţia fiind însoţită de homopolimerizarea produsului final, în proporţie de 10%.

Concluzii

S-au studiat aspectele cinetice ale reacţiei de descompunere termică a N,N'-bis(7-oxabiciclo-2,2,1,5-hepten) dicarboximidei, utilizînd analiza termogravimetrică şi termodiferenţială.

Metoda Coats-Redfern a condus la ordinul de reacţie $n = 0$, energia de activare corelîndu-se satisfăcător cu valoarea medie calculată prin metoda Reich-Levi.

Reacţia de descompunere termică a BOHD (I) este un proces endoterm, însoţit de homopolimerizarea termică a produsului final, N,N'bismaleinimida, în procent de 10%, scindarea primară a moleculelor necesitînd energii de activare mari (circa 157 kcal/mol).

Bibliografie

1. GHERASIM, M. G. şi STOICESCU-CRIVETZ, L., Rev. Roumaine Chim., **23**, 1978, p. 111.
2. GHERASIM, M. G. şi ZUGRĂVESCU, I., Europ. Polymer J., **14**, 1978, p. 985.
3. HURDUC, N., ODOCHIAN, L., VASILE, C., UNGUREANU, S. şi GÎLEA, D., „Metode experimentale în cinetica chimică cu prelucrarea datelor pe calculator". Inst. Politehnic-Iaşi, 1979, p. 129.
4. REICH, L. şi LEVI, D. W., Makromol. Chem., **66**, 1963, p. 102.
5. LIDOV, R. E., Brevet S.U.A. 2733248, 1956; C.A., **50**, 1956, 13094.
6. ALBERT, F. şi GREFF, C., „Analiza compuşilor organici", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1962, p. 203.

Intrat în redacţie: 24.III.1981

recenzii

L. G. IXARU: Numerical Methods for Differential Equations and Applications. **Metode numerice pentru ecuaţii diferenţiale cu aplicaţii.** Ed. Academiei R.S.R. şi D. Reidel Publ. Co., Olanda, 1984, 334 pag.

Lucrarea a apărut în seria de monografii dedicate matematicii şi aplicaţiilor ei. Ştiinţele naturii şi, nu de puţin timp, şi cele umaniste folosesc matematicile moderne într-o largă măsură, fapt esenţial pentru dezvoltarea lor în continuare. Geometria algebrică, teoria codificării, algebrele Lie, spaţiile Stein, teoria sistemelor complet integrabile, analiza numerică sînt cîteva din ramurile moderne ale matematicilor folosite intens în ultimul timp. Cartea se ocupă cu analiza metodelor de rezolvare numerică a ecuaţiilor diferenţiale de diferite ordine şi, prin aceasta, este utilă studenţilor din ultimii ani şi cercetătorilor din fizica teoretică, chimie sau inginerie.

Un capitol preliminar reaminteşte cititorului noţiunile generale, convenţiile şi notaţiile folosite în algebra ecuaţiilor diferenţiale după care primele două capitole se ocupă de rezolvarea problemei valorii iniţiale asociată ecuaţiilor diferenţiale ordinare de ordinul întîi. Pentru aceasta există metode „în mai multe trepte" menţionate în capitolul 1 şi metodele „o treaptă" sau „uni-treaptă", care fac obiectul capitolului al 2-lea. După deducerea algoritmului general al metodelor în mai multe trepte, se dau metodele „deschise": Euler, Adams-Bashforth, Nyström şi metodele „închise" sau „cu închidere": Adams-Moulton, Milne-Simpson, Milne ca şi o analiză a erorilor. Se prezintă, de asemenea, metodele în mai multe trepte pentru ecuaţiile diferenţiale de ordinul doi de formă specială, pentru ecuaţiile diferenţiale de ordinul doi liniare, ca şi metoda de Vogelaere.

Metodele uni-treaptă prezentate debutează cu diferitele versiuni ale metodei Runge-Kutta după care sînt date metodele „propriu-zise" uni-treaptă, metoda seriilor Cebîşev şi unele metode speciale.

Toate metodele „clasice" conţin unele dificultăţi arătate în capitolul al 3-lea ca introducere la prezentarea metodelor dezvoltate în ultimul timp, şi anume, metodele perturbaţionale.

Fizica matematică este domeniul care a dezvoltat metodele de perturbaţie care sînt însă aplicate „global", adică în întregul domeniu pentru care este valabilă o anumită ecuaţie. Cînd se aplică o metodă perturbaţională în spiritul analizei numerice, această metodă devine „fărîmiţată" sau „trunchiată şi înlănţuită" (în limba engleză „piecewise"). După o prezentare generală a acestor metode, se trec în revistă metodele „constante", „în linie", metode pentru sisteme de ecuaţii diferenţiale ca şi o cale de a îmbunătăţi precizia algoritmilor clasici.

Metodele prezentate au ţinut toate de rezolvarea problemei Cauchy, adică de găsirea soluţiei numerice a problemei valorii iniţiale pentru ecuaţiile diferenţiale. Uneori se impun condiţii care se referă la frontierele a şi b ale domeniului unei ecuaţii. Capitolul al 4-lea se ocupă cu problemele valorii de frontieră pentru ecuaţiile diferenţiale liniare de ordinul 2: metode directe, ecuaţia Schrödinger, problema valorilor proprii. Pentru cei interesaţi în aplicaţiile numerice concrete, capitolul al 5-lea merită o atenţie specială, întrucît pe baza unui exemplu numeric rezolvat complet, se dau algoritmi scrişi în limbajul FORTRAN-4 pentru 6 metode diferite.

C. MISDOLEA

VALERIU ŞUNEL
CONSTANTIN CIUGUREANU
CONSTANTIN BUDEANU
NICOLAE ANTOHE

Noi derivaţi ai acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagic cu activitate antitumorală potenţială

C.Z.: 547.466.6:615.7

În scopul obţinerii de noi substanţe cu activitate antitumorală potenţială s-au sintetizat derivaţi cu gruparea tiosemicarbazidică, grefată pe restul acidului N-(p-nitrobenzoil)-D,L-asparagic şi N-(p-nitrobenzoil)-D,L-asparagină. Sinteza s-a realizat prin deciclizarea 2-(p-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinonei-5 şi 2-(p-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinonei-5 cu 1-tiocarbanilido-formil-4-aril-tiosemicarbazide.

In order to obtain new compounds with potential antitumoral activity some derivatives with thiosemicarbazide group grafted on the N-(p-nitrobenzoyl)-D,L-asparagic acid and N-(p-nitrobenzoyl)-D,L-asparagine residues were synthesized. The synthesis was carried out by the decyclization of 2-(p-nitrophenyl)-4-(β-carboxymethyl)-Δ²-oxazolinone-5 and 2-(p-nitrophenyl)-4-(β-amidomethyl)-Δ²-oxazolinone-5 with 1-thiocarbanilido-formyl-4-aryl-thiosemicarbazide.

С целью получить новые вещества с потенциальным противоопухолевым действием были синтезированы производные с тиополукарбазидной группировкой, привитой на остатке N-(п-нитробензоил)-D,L-аспарагиновой кислоты и N-(п-нитробензоил-D,L-аспарагина. Синтез осуществлялся дециклизацией 2-(п-нитрофенил)-4-/β-карбоксиметил/-Δ²-оксазолинона-5 и 2-/п-нитрофенил/-4-/β-амидометил/-Δ²-оксазолинона-5 с помощью 1-тиокарбанилидо-формил-4-арил-тиополукарбазидов.

Tiosemicarbazidele constituie un grup de substanţe care prezintă interes din punctul de vedere al eficacităţii lor terapeutice. Literatura de specialitate furnizează multe date referitoare la importanţa biologică a unor asemenea compuşi [1—4]. Unii autori [1,5] sesizează faptul că produsele cu această structură manifestă şi activitate citostatică. Selectivitatea acestor substanţe depinde mult de natura suportului respectiv. În general, aminoacizii, hormonii, metabolicii etc., în cazul cînd sînt folosiţi ca suport, îmbunătăţesc indicii chimioterapici. Este cunoscut că acidul L-asparagic şi derivaţii săi acilaţi cu restul benzoil *p*-substituit, participînd la metabolismele organismelor animale, micşorează toxicitatea unor produse medicamentoase şi, în acelaşi timp, pot asigura vehicularea acestora la nivelul celular [6—23]. Aceste rezultate au justificat preocuparea autorilor de a sintetiza derivaţi de acid asparagic, a căror componentă activă, tiosemicarbazidă, să aibă ca suport restul din acidul N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagic şi N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagină.

Dr. chim. VALERIU ŞUNEL, dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU şi dr. doc. ing. CONSTANTIN BUDEANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. NICOLAE ANTOHE, Centrul de Cercetări şi Fibre Chimice — Săvineşti.

Partea experimentală

2-(p-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinona-5 (I). A fost obţinută din acid N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagic şi anhidridă acetică [24].

2-(p-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ²-oxazolinona-5 (II). A fost obţinută din N-(*p*-nitrobenzoil)-L-asparagină şi anhidridă acetică [25].

1-tiocarbanilido-formil-4-aril-tiosemicarbazidă (III). S-a preparat din hidrazida acidului *p*-aminobenzoic şi izotiocianat de fenil prin refluxare în alcool etilic [26].

1-(p-clortiocarbanilido-formil)-4-(p'-clorfenil)-tiosemicarbazidă (IV). A fost obţinută din hidrazida acidului *p*-aminobenzoic şi izotiocianat de *p*-clorfenil [26].

{2-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D,L-asparagil]-1-[p'-(N'—fenil-tioureido)-benzoil]-4-fenil}-tiosemicarbazidă (V). Într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux se introduc 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ²-oxazolinonă-5,0,1 moli 1-tiocarbanilido-formil-4-ariltiosemicarbazidă şi 50 ml dioxan anhidru. Conţinutul se refluxează pe baie de glicerină timp de 5—6 h, cînd se obţine o soluţie omogenă. Se îndepărtează dioxanul, prin distilare la presiune scăzută şi temperatură de 45—55°C, pînă la un volum de 10—15 ml. Prin adăugarea de eter etilic anhidru şi eter de petrol anhidru (2:1), se separă un produs uleios. Acesta, prin spălări repetate cu eter etilic anhidru, se trans-

formă într-o pulbere fină de culoare gri. Se purifică prin dizolvare în dioxan şi reprecipitare cu amestecul de eter etilic şi eter de petrol. Se filtrează la vid şi apoi se menţine timp de 3 h la temperatura de 50°C, într-o etuvă cu vid. Produsul pur se prezintă sub formă de cristale incolore, cu punctul de topire 176—177°C. Randament 85%.

{2-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D,L-asparagil]-1-[p'-(N'-p''-clorfeniltioureido)-benzoil]-4-(p'''-clorfenil)}-tiosemicarbazidă (VI). S-a obţinut, în mod analog cu compusul (V), pornind de la 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ^2-oxazolinonă-5, 0,1 moli 1-(*p*-clortiocarbanilido-formil)-4-(*p'*-clorfenil)-tiosemicarbazidă şi 75 ml dioxan anhidru.

Pentru purificare, produsul brut a fost dizolvat în dioxan, decolorat cu cărbune şi precipitat cu eter etilic şi eter de petrol (1:1). După filtrare şi uscare sub vid, la temperatură de 75°C, produsul pur are aspectul unei pulberi incolore. Compusul se topeşte la 181—183°C. Randament 82,4%.

{2-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D,L-asparaginil]-1-[p'-(N'-feniltioureido)-benzoil]-4-fenil}-tiosemicarbazidă (VII). S-a obţinut în mod analog cu compusul (V) din 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ^2-oxazolinonă-5, 0,1 moli 1-tiocarbanilido-formil-4-aril-tiosemicarbazidă şi 50 ml dioxan anhidru. Produsul este solid, incolor şi se topeşte la 163—165°C. Randament 79,7%.

{2-[N-(p-nitrobenzoil)-α-D,L-asparaginil]-1-[p'-(N'-p''-clorfeniltioureido)-benzoil]-4-(p'''-clorfenil)}-tiosemicarbazidă (VIII). S-a obţinut în mod analog cu compusul (VI), utilizînd 0,1 moli 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ^2-oxazolinonă-5, 0,1 moli 1-(*p*-clortiocarbanilido-formil)-4-(*p'*-clorfenil)-tiosemicarbazidă şi 100 ml dioxan anhidru. Compusul este solid, incolor, se topeşte la 169—171°C. Randament 77,5%.

Rezultate şi discuţii

Datorită faptului că $\rangle C{=}N-$ atrage electroni, gruparea carbonil din poziţia 5 a Δ^2-oxazolinonelor se comportă mai mult ca o grupare cetonică decît ca un carbonil lactamic şi prezintă o puternică afinitate pentru reactanţii nucleofili.

Reactivitatea pronunţată a stimulat o serie de cercetători [6, 8, 11, 12, 24, 25, 27—30] să studieze reacţiile acestora cu amoniacul, aminele primare, secundare, precum şi cu alţi asemenea derivaţi.

Întrucît bazicitatea tiosemicarbazidelor este destul de mare, s-a presupus că şi ele vor decicliza inelul oxazolinonic prin atac nucleofil la grupa $\rangle C{=}O$, deciclizare care duce la derivaţi în care tiosemicarbazida are ca suport acidul N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagic şi N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagină.

Încălzind 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-carboximetil)-Δ^2-oxazolinona-5 (I) şi 2-(*p*-nitrofenil)-4-(β-amidometil)-Δ^2-oxazolinona-5 (II) în soluţie de dioxan anhidru cu 1-tiocarbanilido-formil-4-aril-tiosemicarbazidele (III, IV), s-au obţinut compuşii (V—VIII) cu randamente variind între 77,5—85%.

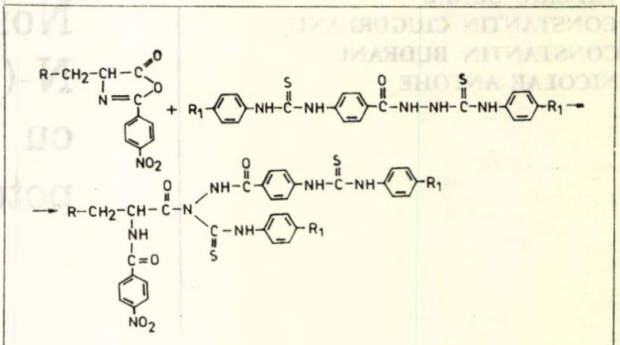


Fig. 1. Ecuaţia reacţiei de obţinere a compuşilor (V)—(VIII).

I R = COOH; III R_1 = H

II R = $CONH_2$; IV R_1 = Cl

V R = COOH, R_1 = H; VII R = $CONH_2$, R_1 = H

VI R = COOH, R_1 = Cl; VIII R = $CONH_2$, R_1 = Cl

Se consideră că mecanismul acestei reacţii este similar cu cel din cazul deciclizării acestor Δ^2-oxazolinone-5 sub influenţa unor compuşi cu caracter bazic [24]. Produsele rezultate sînt substanţe solide, cristaline şi cu temperatură fixă de topire. Structura noilor compuşi sintetizaţi a fost stabilită pe baza analizelor elementare şi a spectrelor în IR.

Datele analitice obţinute sînt trecute în tabelul 1.

Spectrele de absorbţie în infraroşu au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP-200, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Principalele benzi identificate [31] sînt prezentate în tabelul 2.

Spectrele în IR prezintă la 2 990—3 450 cm^{-1} benzi caracteristice pentru gruparea — NH asociată. Toţi cei patru derivaţi conţin în molecula lor gruparea nitro. Aceasta face ca spectrele de absorbţie să prezinte două benzi intense, una la 1 340—1 340 cm^{-1}, atribuită vibraţiei simetrice a grupării NO_2, iar a doua la 1550—1595 cm^{-1}, atribuită vibraţiei asimetrice a aceleiaşi grupări.

În spectrele înregistrate pentru compuşii (V) şi (VI) apar, suplimentar, benzi la 1 710—1 720 cm^{-1}, care au fost atribuite grupării carboxil. Pentru legătura C—N *terţ*, se evidenţiază un maxim de absorbţie în domeniul 1 270—1 300 cm^{-1}, iar pentru C=O amidic—o bandă de absorbţie la 1 620—1 670 cm^{-1}.

Gruparea C=S tioureică se caracterizează printr-un semnal în jur de 1 167 cm^{-1}. Au mai fost identificate benzi ce corespund vibraţiei legăturii C—Cl la 720—730 cm^{-1} şi nucleului benzenic disubstituit la 820—880 cm^{-1}. În spectrele compuşilor (V—VIII) se remarcă lipsa semnalului corespunzător vibraţiei C—O—C, specifică Δ^2-oxazolinonelor-5 [31]. Datele spectrale, coroborate cu datele analizelor elementare, confirmă structurile (V—VIII) ale produselor de reacţie. Tiocarbanilido-formil-4-ariltiosemicarbazidele (III) şi (IV) reacţionează ca reactanţi nucleofili prin gruparea NH din poziţia 2, la care se găseşte cea mai mare densitate de electroni, situaţie explicabilă prin existenţa sistemului de conjugare p—π ce se manifestă în gruparea tiosemicarbazidică.

Un argument în plus în favoarea disponibilităţii electronilor *p* ai azotului, din poziţia 2, îl constituie

Tabelul 1

DATELE ANALITICE ALE COMPUȘILOR V—VIII

Compus nr.	Formula moleculară	C, %		H, %		Cl, %		N, %		Temperatura de topire, °C
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	
V	$C_{32}H_{27}N_7O_7S_2$	56,05	56,41	3,94	4,27	—	—	14,30	14,50	176—177
VI	$C_{32}H_{25}Cl_2N_7O_7S_2$	50,92	51,24	3,31	3,69	9,41	9,85	12,99	13,20	181—183
VII	$C_{32}H_{28}N_8O_6S_2$	56,14	56,31	4,09	4,21	—	—	16,37	16,82	163—165
VIII	$C_{32}H_{26}Cl_2N_8O_6S_2$	50,99	51,27	3,45	3,68	9,42	9,90	14,87	15,11	169—171

Tabelul 2

BENZI ÎN IR, cm^{-1}, CARACTERISTICE PENTRU COMPUȘII V—VIII

Compus nr.	ν N—H	ν NO_2		ν COOH	ν C—N, serț	ν C=O, amidic	ν C=S	Nucleu aromatic substituit	ν C—Cl
		sim	asim						
V	2 990; 3 180	1 340	1 550	1 700	1 270 1 300	1 620	1167	848 850	—
VI	3 020; 3 300	1 350	1 560	1 720	1 280 1 300	1 660	1170	835 875	—
VII	3 145; 3 425	1 345	1 582	—	1 275	1 670	1167	830 880	720
VIII	3 200; 3 450	1 350	1 595	—	1 280 1 300	1 648	1160	849 870	730

și indicația autorilor F r o m și T r n k a [32], care obțin 2-benzoiltiosemicarbazidă prin tratarea 4-feniltiosemicarbazidei cu clorură de bezoil. S-au sintetizat derivații (V) — (VIII) prezentați în lucrare cu scopul de a cerceta proprietățile lor de antimetaboliți, făcînd posibil, astfel, un studiu asupra relației intre structura chimică și activitatea antitumorală.

Concluzii

Prin deciclizarea unor Δ^2-oxazolinone-5 (I, II), cu 1-tiocarbanilidoformil-4-aril-tiosemicarbazidele (III, IV), s-au obținut derivații (V—VIII), necunoscuți în literatura de specialitate.

Gruparea tiosemicarbazidică, fiind grefată pe restul acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagic și N-(*p*-nitrobenzoil)-D,L-asparagină, poate conferi produselor (V—VIII) proprietăți de antimetaboliți.

Structura compușilor sintetizați a fost stabilită prin analiză elementară și spectrală în IR.

Bibliografie

1. BUU-HOI, N. P., Bul. Soc. Chim. France, **2**, 1956, p. 363.
2. BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. I c, **13**, 1967, p. 157.
3. MATEI, I. și COMĂNIȚĂ, E., Bul. Inst. Polit. Iași, S. II c, **12**, 1966, p. 189.
4. MATEI, I. și COMĂNIȚĂ, E., Bul. Inst. Polit. Iași, S. II c, **13**, 1967, p. 269.
5. BLANZ, E., J. Med. Chem., **13**, 1970, p. 1124.
6. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'', Iași S. I c, **17**, 1971, p. 207.
7. BERGEL, F. și STOCK, I. A., J. Chem. Soc. 1957, p. 4563.
8. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'', Iași, S. I c, **18**, 1972, p. 169.
9. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. I. c, **20**, 1974, p. 59.
10. ARNOLD, H. și BOURSEAUX, F., Angew. Chem., **70**, 1958, p. 539.
11. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IANCU, I., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, R., Rev. Medico-chirurgicală, Iași, **77**, 1973, p. 817.
12. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., Bul. Inst. Polit. Iași, S. II c, 24, 1978, p. 95.
13. NĂSTASĂ, V., ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., RUSAN, M. și DRAGOMIR, B., Rev. Medico-chirurgicală, Iași, **81**, 1977, p. 463.
14. APOSTOLESCU, M., ȘUNEL, V., GOLGOȚIU, T. și DĂNEȚ, D., Rev. Chim. (București), **30**, nr. 10, 1979, p. 988.
15. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., IORGA, T. și CECAL, AL., Rev. farmacia, București, **28**, nr. 1. 1980, p. 1.
16. CIUGUREANU, C., ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, D., Rev. Chim. (București), **30**, nr. 11, 1979, p. 1073.
17. BUDEANU, C. H., IVAS, E. și ȘUNEL, V., Bul. Inst. Polit. Iași, S. II c, **27**, 1981, p. 71.
18. BUDEANU, C. H., IVAS, E. și ȘUNEL, V., Rev. chim. (București), **30**, nr. 5, 1981, p. 454.
19. BUDEANU, C. H., ȘUNEL, V., CIUGUREANU, C. și LOGHIN, E., Rev. Chim. (București), **33**, nr. 4, 1982, p. 325.
20. ȘUNEL, V., BUDEANU, C. H., MAZILU, I. și APOSTOLESCU, M., Bul. Inst. Polit. Iași, S. II c, **25**, 1979, p. 85.
21. PAULIUKONIS, A., KARPAVICIUS, K. I., KILDIȘEVA, O. V. și KNUNIAȚ, I. L., Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Oldel. Khim. Nahk, 1969, p. 133.
22. BERLIN, A. E. și BRANOVIȚKAEA, V. P., Zhur. Obschchei Khim., **30**, 1960, p. 324.
23. ȘUNEL, V. și CECAL, AL., Rev. Chim. (București), **34**, nr. 5, 1983, p. 394,
24. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași. S. I c, **15**, 1969, p. 67.
25. BUDEANU, C. H. și ȘUNEL, V., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iași, S. I. c, **16**, 1970, p. 87.
26. BUDEANU, E., BUDEANU, C. H. și CIUGUREANU, C., An. șt. Univ. ,,Al. I. Cuza'', Iași, S. I c, **13**, 1967, p. 157.
27. CARTER, H. E., ,,Organic Reactions'', **3**, New-York, 1959, p. 198—239.
28. LEPLAWY, M. T., JONES, D. S., KENNER, G. W. și SCHEPPARDT, R. C., Tetrahedron, 1960, p. 39.
29. NĂSTASĂ, B., ȘUNEL, V., DĂNEȚ, D. și DĂNEȚ, R., Rev. Medico-chirurgicală, Iași, **87**, 1983, p. 619.
30. CECAL, AL. și ȘUNEL, V., J. Radioanalytical Chem. **78**, 1983, p. 247.
31. AVRAM, M. și MATEESCU, C. D., ,,Spectroscopia în infraroșu''. Aplicații în chimia organică'', Ed. Tehnică, București, 1966.
32. FROM, E. și TRNKA, A., Leibigs Ann. Chem., **442**, 1925, p. 151.

Intrat în redacție: 16.IV.1984

LUCIA BEU
JANA RUSSU
ILEANA FĂRCĂȘANU
GHEORGHE BORA

Sinteza unor antiinflamatori și antireumatici acizi

C.Z.: 615.7

S-a realizat sinteza unor medicamente antireumatice dintre cele mai active biologic, cunoscute pe plan mondial și care se încadrează în cele mai exigente norme de calitate internaționale, printr-o tehnologie originală brevetată. Parametrii de reacție s-au fixat pe baza studiilor fizico-chimice corelate cu aplicarea metodei de planificare factorială a experimentului.

The synthesis of some antirheumatic drugs, chosen from the most active biologically known worldwide and which observe the most severe international quality regulations was investigated by an original patented technology. The reaction parameters were set on the basis of the phisico-chemical studies correlated with the method application of the factorial planning of the experiment.

Был осуществлен синтез одних из самых биологически активных среди известных в мире антиревматических медикаментов, которые ствечают самым строгим международным нормативам качества. Получен патент на оригинальную технологию. Параметры реакции зафиксировались на основе физико-химических исследований в корреляции с методом факториального планирования эксперимента.

Introducerea în fabricație a unor antireumatice active — Indometacin, Paduden — a ridicat o serie de probleme, care au fost rezolvate în mod original, pe baza unor studii ce au corelat calcule statistice și studii fizico-chimice.

După o statistică a Organizației Mondiale a Sănătății, bolile reumatice ca răspîndire și pierderile economice pe care le produc, se situează în Europa, în special, pe locul I.

În lucrare, se prezintă agenții antiinflamatori nesteroidici antireumatici acizi, care posedă multiplele efecte pozitive ale glucocorticosteroizilor, dar au avantajul că sînt lipsiți de efectele secundare ale acestora.

În orientarea sintezei de noi antireumatice, în vederea stabilirii celor mai active substanțe antiinflamatoare, s-a procedat, în prealabil, la efectuarea unor corelări între proprietățile fizico-chimice ale acestor derivați, structură și activitatea biologică [1—3].

O serie de caracteristici fizico-chimice, cum sînt: constantele de disociere pK_a, coeficientul de partiție P, constantele de substituent π, distanțele interatomice, sînt strîns legate de activitatea biologică a antireumaticelor. Plecînd de la faptul că anumite cerințe spațiale ale unor substanțe medicamentoase — conformația — joacă un rol esențial în interacțiunea acestora cu receptorul, s-a trecut la calculul distanței dintre atomii-cheie ai moleculei. Serotonina și histamina sînt agenți proinflamatori și, deci, sînt implicate în fenomenul reumatoid și prezintă distanțe între atomii, cheie de aproximativ 6 Å. Distanțe analoage au fost găsite și de autori între grupările de bază ale preparatelor antiinflamatoare: Indometacin, Fenilbutazonă, Paduden, comparativ cu Cortizonul, în care caz există o distanță analoagă de 6 Å, între OH din poziția 11 și oxigenul din poziția 3, ceea ce pledează pentru un blocaj competitiv al receptorului serotoninic.

Constantele de disociere ale celor mai reprezentative antireumatice reflectă că agenții antiinflamatori nesteroidici sînt acizi, sau au un caracter slab acid. Coeficientul de partiție P — care prezintă distribuția medicamentului în organism — determinat în octanol și o soluție-tampon cu $p\mathrm{H} = 7$, evidențiază caracterul lipofil al acestor produși și superioritatea acidului *p*-izobutilfenilpropionic (Paduden).

S-au studiat și constantele de substituent π (respectiv, suma π_1, π_2, π_3), care contribuie la calcularea constantei de hidrofobicitate, valorile constantelor de substituent π fiind determinate după H a n t s c h și colab. (tabelul 1) [1].

Constatîndu-se că cei mai activi produși sînt cei cunoscuți sub numele de Paduden (Brufen) și Indometacin, care se situează, după calculele autorilor, pe primele locuri în ceea ce privește activitatea biologică, s-a efectuat un studiu detaliat al sintezei acestor produși.

Din calcule reiese, totodată, influența exercitată de catena laterală R_3 — situată, de obicei, în poziția para față de substituentul R_1 (catenă cu caracter acid) —

Dr. chim. LUCIA BEU, chim. JANA RUSSU, chim. ILEANA FĂRCĂȘANU și chim. GHEORGHE BORA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Cluj-Napoca.

Tabelul 1

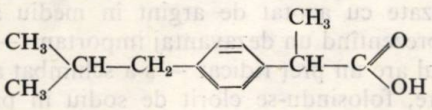
CONSTANTELE DE SUBSTITUENT ALE AGENȚILOR ANTIINFLAMATORI NESTEROIDICI

Nr. crt.	R_1	R_2	R_3	Σ_π^σ
1	COOH	$OCOCH_3$	H	
	σ 0,42	0,38	0,00	+0,80
	π 0,16	—0,35	0,00	+0,19
2	$CH(COOH)CH_3$	COC_6H_5	H	
	σ 0,12	0,34	0,00	+0,46
	π 1,05	0,60	0,00	+1,65
3	$CH(COOH)CH_3$	OC_6H_5	H	
	σ 0,12	0,25	0,00	+0,37
	π 1,05	1,50	0,00	+2,55
4	$CH(COOH)CH_3$	H	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	
	σ 0,12	0,00	—0,27	—0,15
	π 1,05	0,00	2,10	+3,15
5	$CH(COOH)CH_3$	H	$C(CH_3)_3$	
	σ 0,12	0,00	—0,25	—0,13
	π 1,05	0,00	1,50	+2,55
6	$CH(COOH)CH_3$	H	CH_2-	
	σ 0,12	0,00	—0,11	+0,01
	π 1,05	0,00	1,60	+2,65
7	CH_2COOH	Cl	$-CH_2-CH=CH_2$	
	σ 0,20	0,39	—0,36	+0,23
	π 0,67	0,70	1,00	+2,37
8	$CH_2CONHOH$	H	$O(CH_2)_3-CH_3$	
	σ 0,16	0,00	—0,56	—0,40
	π 0,50	0,00	+2,00	+2,50
9	COOH	H	$NHO_6H_4CH_3$	
	σ 0,42	0,02	—0,11	+0,31
	π 0,56	0,00	3,65	+3,83

atît asupra coeficientului de partiție, cît și asupra constantelor de hidrofobicitate.

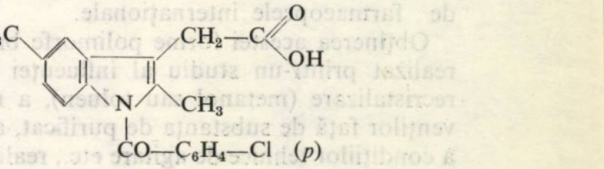
Trebuie menționat că molecula agenților antiinflamatori acizi se poate prezenta ca fiind constituită din trei componente: o catenă laterală, o grupare aromatică și o grupare acidă, indispensabilă activității antireumatice [2, 4].

Studiile întreprinse au avut drept scop elaborarea unor tehnologii de fabricație competitive pe plan mondial, cu o bună eficiență economică, aplicabile în producție, care au pus bazele unei industrii românești de medicamente antireumatice. Pe baza acestor



Catenă laterală — Grupare aromatică — Grupare acidă

Paduden



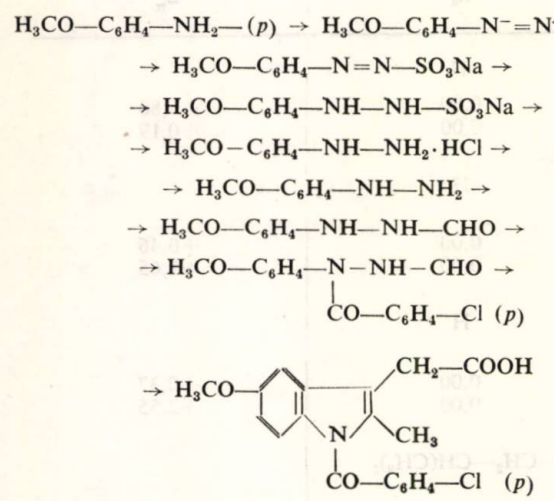
Catenă laterală — Grupare aromatică — Grupare acidă

Indometacin

studii, de laborator și de pilot s-au elaborat, în ultimii ani, procese tehnologice pentru Indometacin și Paduden [5—13].

Factorii care au stat la baza alegerii metodelor de sinteză a acestor produse au fost: materii prime indigene ușor accesibile, randamente ridicate și reproductibile, preț de cost cît mai redus, adaptare la aparatura folosită în mod curent în industria de medicamente, obținerea unor produse cu o puritate farmacologică corespunzătoare.

Acidul 1(*p*-clorbenzoil)-5-metoxi-2-metilindol-3-acetic (Indometacinul) a fost sintetizat după următoarea schemă de reacţie, plecînd de la *p*-anisidină:



După diazotarea *p*-anisidinei, sarea de diazoniu se izolează sub formă de *p*-metoxibenzendiazosulfonat de sodiu, care se reduce cu zinc şi acid acetic la *p*-metoxifenilhidrazina respectivă, iar hidrazina liberă se pune în libertate cu o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu. Hidrazina, fiind un produs instabil, se formilează imediat cu acid formic în benzen, la reflux, după care *p*-metoxifenil-2-formilhidrazina formată, prin tratare în soluţie bezenică cu clorura acidului *p*-clorbenzoic, trece în 1-(*p*-clorbenzoil)-1-(*p*-metoxifenil)-2-formilhidrazina. Ultima fază constă în tratarea acestui produs cu acid levulinic, catalizată de acid clorhidric în acid acetic [5—8].

Avînd în vedere că polimorfismul este un factor care influenţează biodisponibilitatea substanţelor medicamentoase — deci şi eficacitatea terapeutică şi faptul că indometacinul prezintă patru modificări polimorfe (I: 158—161°C; II: 153—155°C; III: 148°C; IV: 130°C), în ultimii ani s-a studiat în mod deosebit izolarea indometacinului sub o formă polimorfă bine stabilită. Forma biologică cea mai activă s-a constatat a fi forma cu *p.t.* = 158—161°C, impusă, de altfel, de farmacopeele internaţionale.

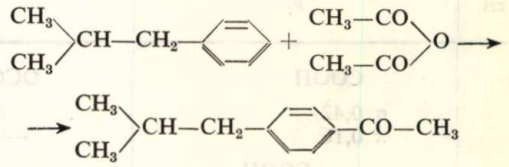
Obţinerea acestei forme polimorfe brevetate [8] s-a realizat printr-un studiu al influenţei solvenţilor de recristalizare (metanol sau toluen), a raportului solvenţilor faţă de substanţa de purificat, a temperaturii, a condiţiilor tehnice de agitare etc., realizînd nu numai punctul de topire indicat pentru Indometacin (*p.t.* = 158—161°C), ci toate normele impuse de farmacopeele internaţionale.

În concluzie, Indometacinul este un antiinflamator foarte energic, este un analgezic şi antipiretic mai slab, fiind indicat în spondilartrită, poliartrită cronică evolutivă etc.

Padudenul — acidul *p*-izobutil(fenil)-propionic — este un preparat antiinflamator cu efecte analgezice şi antipiretice, indicat în toate procesele inflamatorii şi dureroase cronice ale sistemului osteoarticular.

Sinteza acidului *p*-izobutilfenil-propionic s-a realizat plecînd de la izobutilbenzen, prin mai multe faze ce prezintă aspecte originale brevetate [9—13].

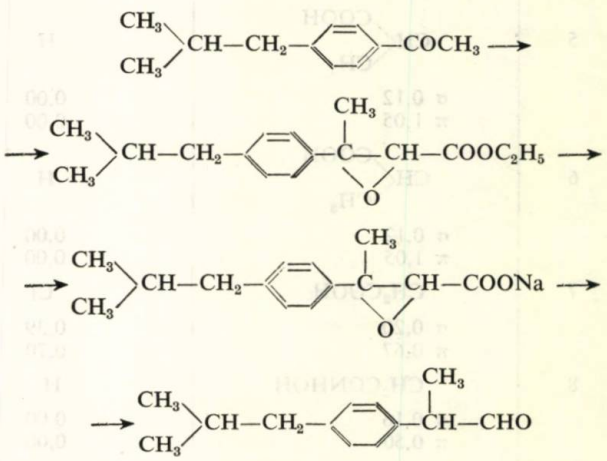
Acilarea izobutilbenzenului la *p*-izobutilacetofenonă s-a realizat cu anhidridă acetică, la o temperatură de circa 0°C, folosind drept solvent diclormetanul:



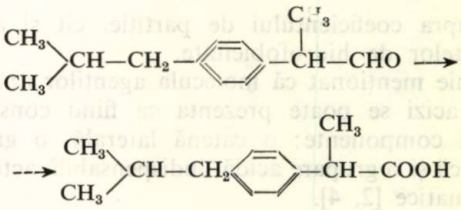
Această metodă are un randament ridicat, peste 85%, rezultînd un produs de o înaltă puritate — 95%.

Acilarea în diclormetan, la o temperatură scăzută, prezintă avantajul că se foloseşte un solvent indigen, neinflamabil, elimină formarea produşilor secundari de acilare în poziţia orto sau o diacilare.

Următoarea reacţie o constituie condensarea cu monocloracetat de etil la esterul etilic al acidului 3-(4-izobutilfenil)-2,3-epoxibutiric în izopropilat de sodiu, urmată de trecerea în 3-(4-izobutilfenil)-2,3-epoxibutirat de sodiu. Din această sare de sodiu, prin antrenarea cu vapori de apă supraîncălziţi, se pune în libertate 2-(4-izobutilfenil)-propionaldehida:



Oxidarea propionaldehidei la produsul finit, acidul 2-(4-izobutilfenil)-propionic, s-a tatonat cu diferiţi oxidanţi: permanganat, bicromat şi oxid de argint în mediu acid sau alcalin:



Paduden

Din cauza reactivităţii grupărilor metil din moleculă, randamentele sînt scăzute (60—65%), întrucît se formează o serie de produşi secundari, rezultaţi din ruperea moleculei. Randamente mai bune (75%) au fost realizate cu azotat de argint în mediu alcalin. Metoda prezentînd un dezavantaj important — faptul că argintul are un preţ ridicat — s-a schimbat agentul de oxidare, folosindu-se clorit de sodiu în prezenţa fie a acidului sulfamic, fie a ureei şi a acidului sulfuric, două materii prime indigene, cu preţ de cost foarte redus.

Pe parcursul sintezei Padudenului, s-au aplicat, pe faze, metode de planificare factorială a experimentului fie pe baza modelului cu interacţiuni, fie pe baza modelului liniar, corelat cu studii cinetice [3—5, 14—17].

Aceste studii au avut drept scop găsirea condiţiilor optime de sinteză, în vederea atingerii unor randamente maxime şi reproductibile şi a obţinerii unor produşi farmaceutici de puritate corespunzătoare. Pentru exemplificare, se prezintă, în continuare, acest studiu numai la faza de oxidare a *p*-izobutilfenilpropionaldehidei la acidul respectiv.

În cazul oxidării aldehidei, s-a insistat în mod special asupra agenţilor de oxidare. Parametrii ce caracterizează procesul sînt:

y_1 — randamentul în Paduden faţă de aldehidă, %

y_2 — calitatea produsului finit.

Deoarece optimizarea este posibilă pentru un singur parametru, se alege parametrul y_1, a cărui valoare maximă poate fi 100%, acesta variind între 0 şi 100%, y_2 — reprezentînd calitatea produsului finit, care este o constantă. Randamentul y_1 este parametrul ce estimează eficacitatea funcţionării sistemului, în prima etapă. După rezolvarea problemei randamentului maxim, apar probleme, ca: cost, puritatea produsului etc. După alegerea parametrului de optimizat, este necesar să se ia în considerare toţi factorii care influenţează obiectul de investigat.

Factorii cantitativi şi calitativi sînt:

X_1 — temperatura, °C;
X_2 — raportul molar aldehidă: oxidant, moli;
X_3 — cantitatea solventului, l;
X_4 — natura captatorului de clor (acid sulfamic sau uree + H_2SO_4);
X_5 — calitatea aldehidei;
X_6 — calitatea cloritului de sodiu;
X_7 — calitatea acidului sulfamic sau a ureei; H_2SO_4;
X_8 — durata reacţiei, h.

S-au schimbat primii 4 factori, ceilalţi fiind menţinuţi la valori constante, şi anume la nivelul calităţii produselor respective obţinute prin procesul industrial. X_8 nu se alege ca variabilă, deoarece durata reacţiei depinde de sursa de căldură care aduce procesul la temperatura corespunzătoare.

Din datele publicate şi din procesele industriale, s-au ales nivelurile de bază şi intervalele de variaţii prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

STABILIREA FACTORILOR CONSIDERAŢI ÎN EXPERIMENT

Factorii	X_1 °C	X_2 moli	X_3 litri	X_4
Nivel inferior	40	1,1	5	acid sulfamic
Nivel de bază	60	1,2	6,5	—
Nivel superior	80	1,3	10,0	uree + H_2SO_4
Interval de variaţie	20	0,1	2,5	—

În continuare, s-a efectuat experimentul factorial total cu 4 factori $2^4 = 16$ experienţe. Modelul propus este cel liniar. Matricea de planificare este cea din tabelul 3.

Tabelul 3

EFECTUAREA EXPERIENŢELOR CONFORM PLANIFICĂRII

Nr. exp.	Ordinea efectuării	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	Randament, %
1	27	+	—40	1,1—	5—	acid sulfamic	78,4
	25						76,7
2	2	+	+80	1,1—	5—	acid sulfamic	68,8
	15						67,3
3	3	+	—40	1,3+	5—	acid sulfamic	81,9
	6						80,7
4	10	+	+80	1,3+	5—	acid sulfamic	75,7
	5						73,8
5	31	+	—40	1,1—	10+	acid sulfamic	34,3
	7						33,8
6	8	+	+80	1,1—	10+	acid sulfamic	32,3
	13						31,9
7	32	+	—40	1,3+	10+	acid sulfamic	84,2
	1						80,9
8	16	+	+80	1,3+	10+	acid sulfamic	83,5
	12						83,2
9	22	+	—40	1,1—	5—	uree + H_2SO_4	79,5
	10						78,7
10	14	+	+80	1,1—	5—	uree + H_2SO_4	96,8
	4						94,3
11	11	+	—40	1,3+	5—	uree + H_2SO_4	70,4
	18						72,5
12	30	+	+80	1,3+	5—	uree + H_2SO_4	93,0
	28						91,8
13	17	+	—40	1,1—	10+	uree + H_2SO_4	81,8
	19						84,3
14	24	+	+80	1,1—	10+	uree + H_2SO_4	79,9
	26						81,8
15	20	+	—40	1,3+	10+	uree + H_2SO_4	66,0
	21						67,6
16	29	+	+80	1,3+	10+	uree + H_2SO_4	92,0
	23						95,4

Condiţiile efectuării celor 16 experienţe sînt cele din liniile matricei de planificare. Aceste experienţe au fost efectuate în ordine întîmplătoare, pentru a exclude influenţa erorilor sistematice, datorate condiţiilor externe (variaţii de temperatură exterioară diferiţi executanţi, şarje diferite de materii prime). Această ordine întîmplătoare se obţine din tabele de numere întîmplătoare. Datele experimentale obţinute s-au prelucrat apoi statistic. S-a calculat dispersia experimentală: $s^2 = 1{,}82$. Se propune un model liniar de forma:

$$y = b_0 + b_1 y_1 + b_2 y_2 + b_3 y_3 + b_4 y_4$$

Se calculează coeficienţii modelului liniar şi se obţin următoarele valori: $b_0 = 74{,}78$; $b_1 = 2{,}76$; $b_2 = -12{,}82$; $b_3 = -5{,}03$; $b_4 = 8{,}07$.

$$y = 74{,}78 + 2{,}76\ x_1 - 12{,}82\ x_2 - 5{,}03\ x_3 + 8{,}07\ x_4$$

În continuare, s-a testat modelul liniar, în care $\hat{y} = y$ calculat.

Tabelul 4

TESTAREA MODELULUI LINIAR

Nr. exp.	$\hat{y}_i$	$\hat{y}_i$	$\Delta\hat{y}_i$
1	77,55	81,8	4,25
2	68,05	87,3	19,25
3	81,30	56,2	25,10
4	74,75	61,7	13,05
5	34,05	61,7	27,65
6	32,10	77,2	45,10
7	82,55	46,1	36,45
8	83,35	51,6	31,75
9	79,10	97,9	18,80
10	95,55	103,4	7,85
11	71,45	72,3	0,85
12	92,40	77,8	14,60
13	83,05	87,9	4,85
14	80,85	93,4	12,55
15	66,80	62,2	4,60
16	93,70	67,8	25,90

$$s^2_{LF} = 26{,}6; \quad F_{calc.} = s^2_{LF}/s^2 = 0{,}91$$

$$F_{tabel}\ (11{,}16:\ 0{,}05) = 2{,}46$$

$F_{calc.} < F_{tabel}$ rezultă că modelul liniar este adecvat.

Calculul decodificării modelului liniar s-a efectuat pentru verificare cu cîteva date concrete (ex. 12, tabelul 3) şi anume:

$X_1 = 80$ — temperatura mare;

$X_2 = 1{,}3$ — raportul molar aldehidă : agent de oxidare;

$X_3 = 5$ — cantitatea de apă mică,

ceea ce a dus la:

$$x_1 = \frac{X_1 - 60}{20} \qquad x_2 = \frac{X_2 - 1{,}2}{0{,}1} \qquad x_3 = \frac{X_3 - 7{,}5}{2{,}5}$$

$$y = 255 + 0{,}138\ X_1 - 128{,}2 X_2 - 2\ X_3 = 89\%$$

Rezultă că randamentul maxim este de circa $89 \pm 5\%$.

Randamentul teoretic a fost corelat cu cel practic, obţinut de autori în laborator, ceea ce a dus la următoarele concluzii:

— oxidarea la temperaturi ce depăşesc 60°C duce la ridicarea randamentului;

— o influenţă pozitivă o prezintă cantitatea de agent oxidant, X_2;

— natura captatorului de clor prezintă semnul pozitiv în cazul folosirii ureei + H_2SO_4, cînd randamentele au prezentat valoare maximă.

Verificarea modelului liniar s-a realizat prin urmărirea cineticii reacţiei de oxidare a *p*-izobutil-fenilpropionaldehidei. S-a executat un studiu cinetic comparativ al oxidării cu azotat de argint şi cu clorit de sodiu. În ambele cazuri, reacţia a fost de ordinul al II-lea, molecularitatea reacţiei verificîndu-se prin relaţia:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{X}{a_0(a_0 - X)} \qquad \tau = k \cdot a^{n-1} \cdot t$$

$$\alpha_{1-n} - 1 = (N-1)\tau \qquad \alpha = \frac{a}{a_0}$$

unde constanta de viteză este direct proporţională cu cantitatea de aldehidă reacţionată în timpul *t*. Lucrînd cu azotat de argint, constanta de viteză, la 95°C, a fost de $3{,}0 \times 10^{-3}$ mol^{-1}·s^{-1}, iar la reflux, $1{,}35 \times 10^{-2}$ mol^{-1}·s^{-1}, randamentele maxime nedepăşind 75%, în timp ce, lucrînd cu clorit de sodiu, constanta de viteză este $k = 1{,}01 \times 10^{-2}$ mol^{-1}, s^{-1}, la 45°C, şi $4{,}72 \times 10^{-2}$ mol^{-1}·s^{-1}, la 60°C, randamentele atingînd 90%. Rezultatele sînt cuprinse în tabelele 5 şi 6, pentru oxidarea cu azotat de argint, şi în tabelele 7 şi 8, pentru oxidarea cu clorit de sodiu, în prezenţă de uree şi acid sulfuric. Concluziile acestor determinări au dus la o metodă originală foarte simplă de oxidare şi purificare, care a fost brevetată [11, 12]: peste uree şi acid sulfuric, în apă, se adaugă *p*-izobutil-fenilpropionaldehidă, se picură cloritul de sodiu, reacţia se perfectează la 70—80°C, iar după răcire şi filtrare, se izolează acidul *p*-izobutilfenilpropionic, cu un randament de circa 90%. Purificarea se realizează prin solvire în diclormetan, extracţie cu o soluţie de hidroxid de sodiu, precipitare cu un acid anorganic, urmată de o recristalizare din metanol apos, randamentul purificării fiind de peste 85%, iar puritatea produsului corespunzînd tuturor farmacopeelor.

Pentru diversificarea produselor antireumatice, s-au sintetizat noi esteri, atît ai Indometacinului, cît şi ai Padudenului, cu o serie largă de aminoalcooli şi cu sărurile de sodiu, magneziu, calciu, zinc, şi aluminiu ale Padudenului [14—17].

Tabelul 5

OXIDAREA *p*-IZOBUTILFENILPROPIONALDEHIDEI CU $AgNO_3$ LA 25°C

Nr. crt.	Timp, s	Aldehidă transformată, %	$k \cdot 10^{-2}$, mol^{-1}·s^{-1}
1	225	9,2	3,0
2	450	16,0	2,9
3	900	33,6	3,4
4	1 350	38,0	2,9
5	1 800	48,2	2,9
6	5 400	72,0	3,2

Tabelul 6

OXIDAREA *p*-IZOBUTILFENILPROPIONALDEHIDEI CU $AgNO_3$, LA REFLUX

Nr. crt.	Timp, s	Aldehidă transformată, %	$k \cdot 10^{-2}$, $mol^{-1} \cdot s^{-1}$
1	225	33,0	1,32
2	450	47,1	1,35
3	1 350	70,5	1,40

Tabelul 7

OXIDAREA *p*-IZOBUTILFENILPROPIONALDEHIDEI CU $HClO_2$, LA 45°C

Nr. crt.	Timp, min	Aldehidă transformată, %	$k \cdot 10^{-2}$, $mol^{-1} \cdot s^{-1}$
1	5	10,0	1,03
2	15	29,0	0,97
3	25	42,4	1,06
4	40	51,0	0,96
5	60	64,0	1,01

Tabelul 8

OXIDAREA *p*-IZOBUTILFENILPROPIONALDEHIDEI CU $HClO_2$ LA 60°C

Nr. crt.	Timp, min	Aldehidă transformată, %	$k \cdot 10^{-3}$, $mol^{-1} \cdot s^{-1}$
1	3	28,0	4,80
2	7	46,0	4,50
3	10	57,0	5,00
4	27	72,0	4,90
5	40	80,0	4,72

În concluzie, prin tehnologii originale, brevetate, s-au realizat medicamente antireumatice dintre cele mai active biologic, cunoscute pe plan mondial şi care au dus la eliminarea importului.

Tehnologiile elaborate s-au bazat pe studii de sinteză şi pilot, care au avut drept scop atingerea unor randamente maxime şi reproductibile şi obţinerea unor preparate farmaceutice ce se încadrează în cele mai exigente norme de calitate internaţionale.

Parametrii de reacţie s-au fixat pe baza studiilor fizico-chimice şi a aplicării metodei de planificare a experimentului pe baza modelului liniar. Tehnologiile s-au dovedit a fi reproductibile, industrializate la parametrii prevăzuţi la Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca realizînd consumurile specifice indicate.

Bibliografie

1. HANTSCH, C. şi FUJITO, T. J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1964, p. 166.
2. BEU, L. şi RUSSU, J., Relaţia structură-activitate a unor antiinflamatori şi antireumatici acizi. Sesiunea ştiinţifică a Fabricii de Antibiotice-Iaşi dec. 1975.
3. RUSSU, J. şi BEU, L., Structura şi prepararea unor antiinflamatori şi antireumatici acizi. Al VI-lea Simpozion I.C.C.F., Bucureşti. 1977.
4. BEU, L., BREAZU, D., FĂRCĂŞANU, I., BORA, GH. şi RUSSU, J., Contribuţii la sinteza unor antiimflamatori şi antireumatici acizi, Congresul Naţional de Chimie, Bucureşti, sept. 1978.
5. BEU, L., BREAZU, D., FĂRCĂŞANU, I., BORA, G. şi RUSSU, J., Cercetări în sinteza unor noi antireumatici, Sesiune I.M.F., Tg. Mureş, noiemb. 1978.
6. HERMAN, M. şi BEU, L., Brevet R.S.R. nr. 58014, 1974.
7. BEU, L., HERMAN, M. şi RADU, A., Brevet R.S.R., nr. 61463, 1975.
8. BEU, L., BORA, G. şi POPA, V., Brevet R.S.R., nr. 72425, 1977.
9. BEU, L., SILAGHI, E., BORA, G. şi FĂRCĂŞANU, I., Brevet R.S.R., nr. 64337, 1978.
10. BEU, L., BORA, G., FĂRCĂŞANU, L. şi RUSSU, J., Brevet R.S.R., nr. 67262, 1977.
11. BEU, L., BREAZU, D., FĂRCĂŞANU, I., BORA, G. RUSSU, J., JUGRESTAN, F., şi KEVORKEAN, M., Brevet R.S.R., nr. 79333. 1980.
12. BEU, L., BREAZU, D., FĂRCĂŞANU, I., BORA, G., RUSSU, J., JUGRESTAN, F. şi KEVORKEAN M., Brevet R.S.R., nr. 79345, 1980.
13. BEU, L., KEVORKIAN, M., FĂRCĂŞANU, I., BORA, G., GEOMOLEAN, H., şi BREAZU, D., Brevet R.S.R., 86370, 1984.
14. BEU, L., BREAZU, D., RUSSU, J., FĂRCĂŞANU, I., şi BORA, G. Sinteza şi studiul unor derivaţi ai acidului para-izobutilfenilpropionic. Consfătuirea de farmacie, Tg. Mureş, 1982.
15. BORA, G., BEU, L. şi RUSSU, J., Noi esteri ai unor aminoalcooli cu acizi care prezintă proprietăţi antireumatice şi analgezice. Consfătuirea de farmacie, Tg. Mureş, 1982.
16. BEU, L., RUSSU, J., BREAZU, D., FĂRCĂŞANU, I. şi BORA, G., Aplicarea metodei de planificare factorială a experimentului şi studii cinetice pentru optimizarea procesului de oxidare a *p*-izobutilfenilpropionaldehidei la acidul respectiv. Sesiunea ştiinţifică a cadrelor didactice şi cercetătorilor, Cluj-Napoca, 1982.
17. BORA, G., FĂRCĂŞANU, I. şi BEU, L., Studiul condensării butilbenzenului cu acid alfa-brom(clor)-propionic şi anhidridă acetică, în prezenţa de clorură de aluminiu, Sesiunea de comunicări „Tineret. cercetare chimică, eficienţă economică", Bucureşti, 1978.

Intrat în redacţie: 11.VII.1984

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACETILENEI

Brevet R.S.R. nr. 83112

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acetilenei prin cracarea în arc electric.

Prin procedeul conform invenţiei se supune cracării electrice un amestec constituit din 82—35% în volum metan, 8—15% în volum propan şi 10—50% în volum hidrogen. Amestecul se introduce tangenţial în reactor, pentru a asigura o bună turbionare a arcului electric. Intensitatea curentului electric al arcului este de 1000 A, iar tensiunea de 7500 V.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— se reduce descompunerea acetilenei;

— se reduce formarea negrului de fum;

— se pot folosi hidrocarburi care conţin hidrogen;

— se reduce consumul de hidrocarburi;

— se uşurează sarcina instalaţiilor ce prelucrează gazele de reacţie, în vederea separării acetilenei.

Dosar nr. 109031 — Int. Cl^3.: C07 C11/24

Data înregistrării: 13.11.1982 — Titular: Combinatul Petrochimic-Borzeşti, judeţul Bacău,

Data publicării: 28.02.1984

LIVIU ONICIU
IOAN A. SILBERG
FLORENTINA CIOMOŞ

Electrosinteza adiponitrilului.

I. Căi de obţinere a adiponitrilului; mecanismul reacţiei de electrohidrodimerizare a acrilonitrilului la adiponitril

C.Z.: 541.124:547.476.6:547.239.2

Se descriu comparativ procedeele convenţionale de sinteză a adiponitrilului şi electrosinteza acestuia. Sînt urmărite şi discutate căile prin care poate decurge electrohidrodimerizarea acrilonitrilului cu mecanismele posibile aferente acestora. Se prezintă argumentele pentru alegerea uneia din variantele mecanismului drept ipoteză de lucru pentru optimizarea producţiei de adiponitril.

A comparative evaluation of the conventional processes for adiponitrile synthesis as well as of its electrosynthesis is presented. The pathways of acrylonitrile electrohydrodimerization to adiponitrile and the pertinent possible mechanisms are reviewed. Arguments are presented in favour of selecting one of the mechanistic variants as a working hypothesis in the optimization of adiponitrile manufacturing.

Описываются сравнительно конвенциональные способы синтеза адипонитрила и его электросинтез. Обсуждаются пути через которые может протекать электрогидродимеризация акрилонитрила и соответствующие возможные механизмы. Приводятся основы выбора одного варианта механизма в качестве рабочего гипстеза для оптимизации производства адипонитрила.

Importanţa economică a adiponitrilului *) (ADN), intermediar în obţinerea poliamidei-6,6 (nylonul), a stimulat interesul cercetărilor; în prezent se cunosc numeroase variante de sinteză pentru această substanţă.

Această lucrare îşi propune să ilustreze stadiul actual al cercetărilor consacrate electrosintezei adiponitrilului. Studiul exhaustiv al literaturii a permis o apreciere comparativă a variantelor chimice, convenţionale, şi a alternativei electrochimice, neconvenţionale (tabelul 1).

Tabelul 1

Procedeul electrochimic	Procedeul chimic
Materii prime, auxiliare indigene,	catalizatori metale platinice;
temperatură,	temperatură, presiune ridicată;
presiune ambiantă	acid cianhidric sau amoniac;
nepoluantă;	
produs cu puritate ridicată;	dificultăţi la separarea produsului;
operare în flux continuu	operare în flux discontinuu

*) Pentru dinitrilul acidului adipic se va folosi denumirea uzuală de adiponitril.

Prof. dr. doc. chim. LIVIU ONICIU, Universitatea „Babeş-Bolyai" — Cluj-Napoca.
Dr. chim. IOAN A. SILBERG şi chim. FLORENTINA CIOMOŞ, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică — Cluj-Napoca.

I. Metode convenţionale

1. *Procedee pe bază de compuşi cu catene de 6 atomi de carbon*

Din această categorie, o singură cale prezintă interes economic, şi anume tratarea acidului adipic cu amoniac şi deshidratarea adipatului de amoniu pe catalizori de acid fosforic sau fosfaţi, pe suport de silicagel sau aluminosilicaţi [1]:

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + 2NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow \overset{+}{N}H_4^-OOC-(CH_2)_4-COO^-\overset{+}{N}H_4 \xrightarrow{-4H_2O} \rightarrow \quad (1)$$

$$\rightarrow NC-(CH_2)_4-CN$$

Randamentele sînt bune, dar procedeul este energointensiv şi porneşte de la o materie primă de 2—3 ori mai scumpă decît materiile prime utilizate în alte procedee.

2. *Procedee pe bază de compuşi cu catene de 4 atomi de carbon*

Stimulaţi de costul scăzut al butadienei, cercetătorii au abordat mai multe variante pornind de la aceasta; dintre ele, următoarele două au aplicabilitate industrială:

$$H_2C=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{\substack{1\cdot Cl_2 \\ 2\cdot H_2}}$$

$$\rightarrow ClCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2Cl \xrightarrow[-2NaCl]{+2NaCN} \quad (2)$$

$$\rightarrow NC-(CH_2)_4-CN$$

$$H_2C=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{+\ HCN} \rightarrow H_2C=CH-CH_2-CH_2-CN \xrightarrow{+\ HCN} \rightarrow NC-(CH_2)_4-CN \quad (3)$$

În prima variantă [2, 3] se parcurg trei etape şi, cu toate că randamentele sînt bune, procedeul prezintă dificultăţi legate de complexitatea instalaţiei, numărul mare de materii auxiliare, de coroziunea de la faza de clorurare şi de poluarea la cea de cianurare. A doua variantă (procedeul Du Pont [4]) realizează adiţia acidului cianhidric la butadienă în două etape pe catalizatori complecşi de Ni cu fosfine. Dezavantajele ei sînt costul catalizorului foarte mare productivitatea mică, 10—20 kg produs/kg catalizor, dificultăţile inerente operării cu acid cianhidric şi butadienă la presiuni de 15—20 atm şi problemele ce apar la separarea şi purificarea intermediarilor, inclusiv a produsului de reacţie.

3. *Procedee pe bază de compuşi cu catene de 3 atomi de carbon*

Aceste procedee utilizează ca punct de plecare comun acrilonitrilul (ACN), care este supus unei dimerizări, urmată de o hidrogenare:

$$2CH_2=CH-CN \xrightarrow{\text{catalizor}} \rightarrow NC-CH_2-CH=CH-CH_2-CN \xrightarrow{H_2} \rightarrow NC-(CH_2)_4-CN \quad (4)$$

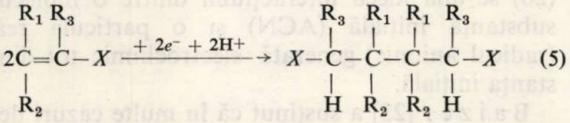
Randamentele scăzute, necesitatea unor catalizori relativ neeconomici (rezultate cu interes economic se obţin, de fapt, numai pe compuşi ai metalelor platinice), precum şi prezenţa catalizei eterogene, cu toate dezavantajele ei, constituie un impediment important al acestei căi de sinteză.

Deosebit de interesantă este, însă, hidrodimerizarea ACN. Pornind de la observaţii mai vechi, K n u n y a n t s [5] reuşeşte în anii '50 să aducă procedeul la fază semiindustrială, cuplînd reactorul de hidrodimerizare cu o instalaţie de electroliză a soluţiilor apoase de NaCl cu catod de Hg. În urma unei colaborări cu cercetători belgieni, procedeul a fost adus la un grad ridicat de rentabilitate, micşorîndu-se consumurile energetice (2,83 kWh/kg la electroliză plus 0,95 kWh/kg la instalaţia de răcire); ele rămîn totuşi superioare celor din varianta electrochimică directă, neconvenţională, care va fi examinată în continuare.

II. Alternativa neconvenţională

Electrohidrodimerizarea acrilonitrilului

Electrohidrodimerizarea este o reacţie cu arie largă de aplicare în seria compuşilor cu duble legături activate şi decurge după schema:



(5)

Reacţia decurge uşor mai ales în acele cazuri în care substituentul X are un caracter electronegativ pronunţat. Acesta induce deplasări ale electronilor π ce facilitează acceptarea electronului de la catod, prin coborîrea nivelului energetic al primului orbital π de antilegătură.

În cazul ACN, cercetarea electrohidrodimerizării a debutat cu un eşec, obţinîndu-se numai polimeri [6]. Este meritul lui M. M. Baizer de a fi găsit primul condiţiile în care se pot obţine randamente practic cantitative de ADN; cercetările sale au fost publicate în 1963, în lucrarea [7] şi au fost detaliate apoi în [8]. În acel stadiu, electroliza s-a efectuat pe catod de Hg sau Pb, în mediu de sare McKee (*p*-toluensulfonat de tetraetilamoniu), care printr-un efect „salting in" măreşte solubilitatea ACN în mediu apos de la aproximativ 7% la peste 15%; potenţialul catodului a fost de −1,9 V/ECS, *p*H-ul apropiat de neutru, iar temperatura de 35—40°C.

Cercetările ulterioare au evidenţiat necesitatea cunoaşterii mecanismului de reacţie, a proceselor de electrod şi a reacţiilor secundare în vederea optimizării procedeului.

1. *Mecanisme de reacţie*

a. P r o c e s u l g l o b a l

Obţinerea ADN are loc după următorul proces global:

$$2CH_2=CH-CN + H_2O \rightarrow NC-(CH_2)_4-CN + 1/2\ O_2 \quad (6)$$

La electrozi au loc reacţiile:

$$\text{catod: } 2CH_2=CH-CN + 2H_2O + 2e^- \rightarrow \rightarrow NC-(CH_2)_4-CN + 2HO^- \quad (7)$$

$$\text{anod: } 2HO^- - 2e^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 \quad (8)$$

Procesul anodic este bine cunoscut, în schimb, procesul catodic, sediul electrohidrodimerizării, indică alcalinizarea locală a mediului, precum şi caracterul complex al reacţiei care constă dintr-o succesiune de etape, mult discutată în literatură.

b. E t a p a i n i ţ i a l ă

Înainte de toate trebuie elucidată specia moleculară care suferă primul transfer de electroni.

Unii autori [9, 10] consideră necesară activarea moleculei de ACN în vederea reducerii electronice şi afirmă că reducerea începe cu o protonare, specia electrochimic activă în procesul catodic fiind acidul conjugat al ACN:

$$CH_2=CH-CN + H^+ \rightarrow [CH_2-CH_2-CN]^+ \quad C \quad (9)$$

$$[CH_2-CH_2-CN]^+ + e^- \rightarrow [CH_2-CH_2-CN]^{\cdot} \quad E \quad (10)$$

Alături de simbolurile C şi E consacrate etapelor de protonare şi, respectiv, reducerea monoelectronică, se va utiliza şi simbolul D pentru reacţia de dimerizare.

Întrucît ACN are o bazicitate redusă, iar mediul în care are loc procesul este, de obicei, neutru sau slab alcalin, majoritatea autorilor consideră că electronul este acceptat de o moleculă de ACN adsorbită pe suprafaţa catodului:

$$CH_2=CH-CN + e^- \rightarrow [CH_2-CH-CN]^{\cdot -} \quad (11)$$

S-a studiat în detaliu distribuţia nivelurilor energetice ale orbitalilor moleculari ai ACN, atît prin calcule mecanic-cuantice [11,12], cît şi prin spectroscopie fotoelectronică [13], ambele pledînd pentru reacţia (11) ca etapă iniţială, apoi existenţa radicalului anionic $[CH_2-CH-CN]^{\cdot -}$ ca specie intermediară a

fost demonstrată experimental [14] prin iradiere cu raze X sau fotoionizare, înregistrîndu-i-se spectrul optic ($\lambda_{max} \sim 700$ nm) şi RES (sextet, $a_H = 4{,}6$ G).

Reactivitatea deosebită a radicalului anionic permite evoluţia procesului, în funcţie de condiţii, pe cel puţin cinci căi (fig. 1).

c. Dimerizarea radicalului neutru

Aspectul central al acestei variante de mecanism îl constituie formarea catenei ADN prin cuplarea a doi radicali liberi neutri, generaţi electrochimic.

$$CH_2{=}CH{-}CN + e^- \longrightarrow [CH_2{-}\dot{C}H{-}CN]^{\cdot -} \quad E \quad (11)$$

$$[CH_2{-}\dot{C}H{-}CN]^{\cdot -} + H^+ \longrightarrow [CH_2{-}CH_2{-}CN]^{\cdot} \quad C \quad (12)$$

$$2[CH_2{-}\dot{C}H_2{-}CN]^{\cdot} \longrightarrow NC{-}(CH_2)_4{-}CN \quad D \quad (13)$$

Acest mecanism pare plauzibil la prima vedere. Se poate, însă, afirma că dacă reacţia (12) are loc, atunci sistemul nu va evolua pe calea (13) către ADN [15], ci va avea loc polimerizarea radicalică în lanţ a ACN [16, 17]. Într-adevăr, reacţia (13) presupune că, într-un proces înlănţuit predomină tocmai una dintre reacţiile improbabile de întrerupere a lanţului, întîlnirea în poziţii favorabile a doi purtători de lanţ. Se poate uşor demonstra că reacţia radicalului liber cu o moleculă neutră de ACN [12, 18, 19] este mult mai probabilă şi pe această cale se ajunge la oligomeri [6, 8, 20] diferiţi de cei obţinuţi pe alte căi.

d. Dimerizarea radicalului anionic

Din motivele arătate, presupunerea că dimerizarea are loc prin cuplarea radicalică a două molecule de radical anionic, ducînd la dianionul ADN (14), urmată de protonarea acestuia (15, 16) poate fi considerată drept insuficient fondată:

$$2[CH_2{-}\dot{C}H{-}CN]^{\cdot -} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NC{-}\ddot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^{2-} \quad D \quad (14)$$

$$[NC{-}\ddot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^{2-} + H^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^- \quad C \quad (15)$$

$$[[NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^- + H^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NC{-}(CH_2)_4{-}CN \quad C \quad (16)$$

Un asemenea mecanism, *EDCC*, a găsit, totuşi, numeroşi adepţi. În primul rînd, calculele mecanic-cuantice [11] au fost interpretate drept argumente pentru probabilitatea cea mai mare a dimerizării la stadiul de radical anionic; în al doilea rînd, toţi adepţii mecanismelor radicalice, bazate pe faptul că în anumite condiţii (nesemnificative sintetic, după opinia autorilor şi a altor autori [21]) se poate observa scindarea undelor polarografice la reducerea ACN [22] (deci se pot surprinde etape de transfer monoelectronic) s-au bazat pe dimerizarea radicalilor anionici ca stadiu de formare a scheletului ADN.

Este posibil ca pentru densităţi de curent suficient de mari şi pentru un grad de acoperire ridicat cu molecule de ACN să se formeze destul de mulţi radicali anionici pe unitatea de suprafaţă pentru ca dimerizarea lor să fie mai probabilă decît în cazul radicalilor liberi neutri. În schimb, această ipoteză

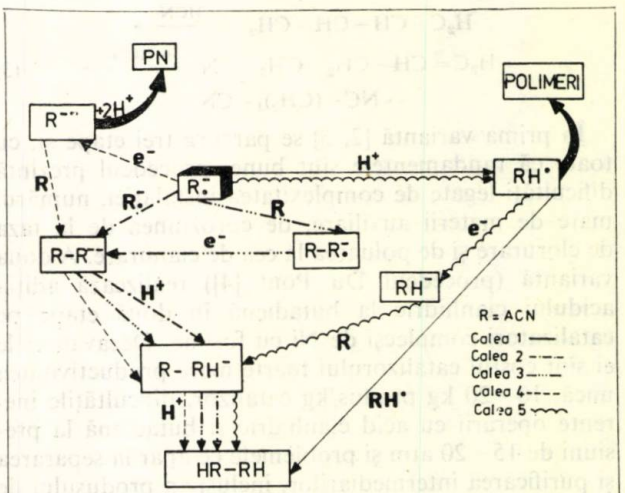


Fig. 1. Electrosinteza adiponitrilului 1

este confruntată cu dificultatea serioasă ce rezultă din repulsia electrostatică dintre radicalii anionici.

Există deci motive întemeiate să se considere că numai în condiţii speciale ADN se formează pe această cale; faptul că reacţia catodică normală, în condiţii analoage celor utilizate în sinteză, are loc printr-un proces bielectronic, infirmă acest mecanism [22].

e. Cuplarea radicalului anionic cu o moleculă neutră de ACN

O a treia cale de evoluţie a radicalului anionic ar consta în reacţia acestuia cu o moleculă neutră de ACN:

$$[CH_2{-}\dot{C}H{-}CN]^{\cdot -} + CH_2{=}CH{-}CN \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NC{-}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CN]^{\cdot -} \quad D \quad (17)$$

Evoluţia ulterioară ar putea avea loc după secvenţa:

$$[NC{-}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{-}CN]^{\cdot -} + e^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NC{-}\ddot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^{2-} \quad E \quad (18)$$

$$[NC{-}\ddot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^{2-} + H^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^- \quad C \quad (19)$$

$$[NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\ddot{C}H{-}CN]^- + H^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NC{-}(CH_2)_4{-}CN \quad C \quad (20)$$

fără a avea însă certitudine, dar aceasta nu are însemnătate principială. În centrul acestei variante (17)—(20) se află ideea interacţiunii dintre o moleculă de substanţă iniţială (ACN) şi o particulă reactivă (radical anionic) generată electrochimic tot din substanţa iniţială.

Baizer [23] a susţinut că în multe cazuri de electrohidrodimerizare, atacul nucleofil (17) este decisiv, argumentînd aceasta prin determinări cinetice care arătau dependenţa liniară dintre viteza de dispariţie a radicalului anionic şi concentraţia olefinei. Dar, aceleaşi date cinetice, din care rezultă şi dependenţa liniară a vitezei de dispariţie a radicalului anionic de

concentrația donorului de protoni, au convins majoritatea cercetătorilor, inclusiv pe B a i z e r [20, 23], de validitatea mecanismului ce se va discuta la pct. g.

f. C u p l a r e a d i a n i o n u l u i A C N c u o m o l e c u l ă n e u t r ă d e ACN

În acest stadiu al analizei, aspectul principal îl constituie faptul că reacția radicalului anionic cu molecula de ACN presupune desorbția intermediarului reactiv de pe catod; sarcina negativă a radical-anionului poate fi cauza desorbției, etapa (17) fiind astfel justificată. Există, însă, alte două argumente potrivnice acestei căi. Astfel, este greu de susținut că reactivitatea foarte mare a radicalului anionic dimer, format prin reacția (17), nu se consumă decît după secvența (18)—(20); este cu mult mai firesc să se presupună că, dacă există condițiile pentru reacția (17), atunci vor fi satisfăcute și cerințele reacției de oligomerizare și polimerizare, prin lanț anionic, noul radical anionic atacînd, la rîndul lui, alte molecule de ACN [24]. În sfîrșit nu se poate admite, ca, după ce a avut loc desorbția radicalului anionic inițial și reacțiile D și C subsecvente, să aibă loc din nou adsorbția pe catod pentru al doilea transfer electronic.

Tocmai această remarcă, de natură să conducă la ideea simplă că molecula de ACN, adsorbită pe catod, este firesc să rămînă în această situație pînă ce se consumă ambele etape de transfer electronic implicate de electrohidrodimerizare, a condus pe Tomilov [25, 26] la opinia că după reacția (11) urmează un al doilea transfer electronic, ducînd la formarea unui dianion al ACN; acesta din urmă joacă rolul particulei activate, iar cea de-a patra cale de evoluție a radicalului anionic spre ADN constă în reacția dianionului cu o moleculă neutră de ACN:

$$[\cdot CH_2-\ddot{C}H-CN]^{\cdot -} + e^- \longrightarrow [:CH_2-\ddot{C}H-CN]^{2-} \quad E \quad (21)$$

$$\text{și } [:CH_2-\ddot{C}H-CN]^{2-} + CH_2=CH-CN \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NC-\ddot{C}H-CH_2-CH_2-\ddot{C}H-CN]^{2-} \quad D \quad (22)$$

după care ar urma etapele (19) și (20) în succesiunea prezentată la mecanismul discutat anterior. În această accepțiune, este vorba de un mecanism *EEDCC*. Formarea unui dianion, deși dificilă energetic (introducerea unui al doilea electron în orbitalii moleculari ai unei specii încărcate deja negativ necesită un lucru electric apreciabil), este totuși posibilă în condițiile date și ar constitui o explicație simplă pentru faptul că la polarografia ACN apare o undă bielectronică [21, 27, 28]. Dubla protonare a unei asemenea specii ar conduce la propionitril (PN), produsul de hidrogenare totală a dublei legături C=C:

$$[:CH_2-\ddot{C}H-CN]^{2-} + 2H^+ \longrightarrow CH_3-CH_2-CN \quad (23)$$

Într-adevăr, PN este unul dintre produșii secundari ai acestui proces, cu pondere apreciabilă în medii acide, bogate în protoni. Astfel, chiar dacă bariera energetică ce trebuie depășită pentru a forma dianionul ACN printr-un proces *EE* prezintă un impediment pentru ca reacția să decurgă pe această cale, mecanismul dianion-moleculă neutră nu trebuie exclus în mod categoric. Apoi, desorbția de pe catod a intermediarului activ (dianionul) în vederea reacției cu ACN în faza de volum este ușor de acceptat, dacă se ia în considerare repulsia dintre catod și cele două sarcini ale dianionului. Singurul aspect cinetic care este în acord cu cel energetic, nefavorabil, constă în necesitatea unui gradient de concentrație a donorilor de protoni, foarte pronunțat în imediata vecinătate a catodului, pentru a explica de ce dubla protonare (19) și (20) a dianionului format în etapa (22) este posibilă în faza de volum, iar dubla protonare (23) ducînd la PN, lîngă electrod, nu are loc.

g. C u p l a r e a a n i o n u l u i A C N c u o m o l e c u l ă n e u t r ă d e A C N

Cea de-a cincea variantă de evoluție posibilă a radicalului anionic, bazată pe reacția anionului ACN cu o moleculă neutră de ACN se pare că este în cel mai bun acord cu majoritatea datelor.

Astfel, examinarea etapelor ce se succed pe parcursul transformării ACN în ADN, potrivit acestui mecanism, relevă ceea ce s-ar putea numi o netezire a barierelor de energie de activare, printr-o alternare optimă a etapelor *E* și *C*:

$$CH_2=CH-CN + e^- \longrightarrow [CH_2-CH-CN]^{\cdot -} \quad E \quad (11)$$

$$[CH_2-CH-CN]^{\cdot -} + H^+ \longrightarrow [CH_2-CH_2-CN]\cdot \quad C \quad (12)$$

$$[CH_2-CH_2-CN]\cdot + e^- \longrightarrow [CH_2-CH_2-CN]^- \quad E \quad (24)$$

$$[CH_2-CH_2-CN]^- + CH_2=CH-CN \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [NC-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CN]^- \quad D \quad (25)$$

$$[NC-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CN]^- + H^+ \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NC-(CH_2)_4-CN \quad C \quad (26)$$

Această succesiune, *ECEDC*, este considerată cea mai probabilă [21], fiind adoptată în numeroase lucrări [20, 23, 29—34].

Se remarcă faptul că radicalul neutru rămîne adsorbit pe catod și la potențialul care-i corespunde este imediat redus în continuare la anion. Desorbția acestuia de pe catod este un proces firesc deoarece nu mai există centri radicalici care să favorizeze chemisorbția, manifestîndu-se doar repulsia electrostatică dintre catod și sarcina anionului. Ceea ce urmează în faza de volum este o adiție nucleofilă la o moleculă de ACN, adică o reacție de cianoetilare a anionului ACN:

$$Nu^- + H^+ + CH_2=CH-CN \longrightarrow Nu-CH_2-CH_2-CN \quad (27)$$

Se constată că pe această cale se evită consumul energetic necesar generării dianionului, se dă o explicație plauzibilă momentului în care intervine desorbția speciei active de pe catod și nu se impune respectarea condițiilor stricte de concentrație a donorului de protoni și ACN în stratul adiacent catodului. Este necesar ca *p*H-ul să nu fie prea scăzut, pentru a se evita protonarea anionului cu formare de PN, iar potențialul să fie suficient de negativ pentru a se asigura reducerea rapidă a radicalului, fără a-i da timp să inițieze polimerizări. Acest mecanism poate constitui un ghid util în determinarea condițiilor optime ale tehnologiei electrohidrodimerizării ACN la ADN.

2. *Procese secundare*

Ansamblul chimismului procesului nu ar fi complet fără enumerarea reacţiilor chimice şi electrochimice secundare, indezirabile, ce trebuie eliminate sau diminuate.

a. Reacţii implicînd specii active generate electrochimic

$$CH_2=CH-CN + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_3-CH_2-CN \quad (28)$$

(formarea PN prin procesul *ECEC* amintit)

$$3CH_2=CH-CN + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow NC-\underset{\displaystyle (CH_2)_2}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_3-CN + 2HO^- \quad (29)$$

$$\qquad\qquad\quad \underset{|}{CN}$$

(formarea 1,3,6-tricianohexanului, numit curent „trimer");

$$n CH_2=CH-CN + n H_2O + ne^- \longrightarrow \text{oligomeri} + n HO^- \quad (30)$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad (31)$$

(reacţia secundară de descărcare a hidrogenului)

b. Reacţii chimice propriu-zise

– reacţii de cianoetilare:

$$CH_2=CH-CN + H_2O \xrightarrow{HO^-} HO-CH_2-CH_2-CN \quad (32)$$

$$CH_2=CH-CN + HO-CH_2-CH_2-CN \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{HO^-} NC-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-CN \quad (33)$$

– reacţii de hidroliză:

$$CH_2=CH-CN + 2H_2O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H+ \text{ sau } HO^-} CH_2=CH-COOH + NH_3 \quad (34)$$

$$CH_3-CH_2-CN + 2H_2O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H+ \text{ sau } HO^-} CH_3-CH_2-COOH + NH_3 \quad (35)$$

$$NC-(CH_2)_4-CN + H_2O \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{H+ \text{ sau } HO^-} HOOC-(CH_2)_4-COOH + 2NH_3 \quad (36)$$

III. Concluzii

Aşa cum a reieşit din cele expuse nu se poate accepta fără rezerve nici una dintre variantele de mecanism prezentate; se poate vorbi numai despre mecanisme mai mult sau mai puţin probabile. Sistemul electrochimic va evolua pe una sau alta dintre căile discutate, în funcţie de caracteristicile intrinseci ale reactivităţii intermediarilor, dar şi în funcţie de factori extrinseci, cum sînt: materialul catodului şi potenţialul acestuia, *p*H-ul, electrosorbţia ACN pe catod, respectiv prezenţa sau absenţa tensidelor cationice care influenţează profund starea suprafeţei electrodului.

În orice caz, cea de-a cincea cale descrisă în lucrare poate constitui o ipoteză de lucru pentru optimizarea producţiei de ADN, dar sînt necesare cercetări fundamentale suplimentare pentru a elucida mecanismul electrohidrodimerizării în medii apoase saline, preferate actualmente pentru această sinteză. Studiul mecanismului procesului ar dezvălui parametrii chimici şi electrochimici care să conducă la alte tehnologii, superioare celor actualmente în uz.

Bibliografie

1. FLUCHAIRE, M. L. A. şi IAVOSKY, S., Brevet S.U.A., 2273633, 1967.
2. *** Brevet R.F.G., 6613268, 1965.
3. NORTON, J. F., Brevet Franţa, 1545065, 1965.
4. DOWNING, R. G. şi FOUTY, R. A., Brevet R.F.G., 1930267, 1969.
5. KNUNYANTS, I. L., GAMBARIAN, N. P. şi VYAZANIN N. S., Brevet U.R.S.S., 105286, 1967.
6. KERN, W. şi GAAST, N. Makrom. Chem. **10**, 1953, p. 202.
7. BAIZER, M. M., Tetrahedron Lett., 1963, p. 973.
8. BAIZER, M. M., J. Electrochem. Soc., **111**, 1964, p. 215.
9. ARAD, Y., LÖVY, M. şi MILLER, I. R., J. Electrochem. Soc., **114**, 1966, p. 399.
10. MAROEL, S.H. şi LÖVY, M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **11**, 1973, p. 81.
11. FIGEYS, M. şi FIGEYS, H P., Tetrahedron Lett., **24**, 1968, p. 1097.
12. TSVETKOV, M. A., KOVALCHUK, E. P. şi DMITRUK, A. P., Visn. Lviv. Univ. Ser. Him., 1971, p. 50.
13. BAYBUTT, P., GUEST, M. F., şi HILLIER, I. H., Mol. Phys., **25**, 1973, p. 1025.
14. KUSHIBIKI, N., IRIE, M. şi HYASHI, K., Hokkaido Daigaku Kenkyu. Hokoku, 1972, p. 149, C.A., **79**, 25375y, 1973.
15. FINKELSHTEIN, A. V. şi KLYAEV, V. I., Tr. Sibirsk. Teknol. Inst., 1963, p. 106, C.A. **61**, 12955 e, 1964.
16. CHAMBERS, K., COLLINSON, E. şi DAINTON, F. S., Chem. Comm., 1966, p. 498.
17. FUNT, L. B. şi CIHSU, L., Polymer, **20**, 1979, p. 81.
18. GILLET, I. E., Chem. Ing. Tech., **40**, 1968, p. 573.
19. GILLET, I. E., Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 2919.
20. BAIZER, M. M., Brevet Franţa, 1328327, 1963.
21. KHANLOVA, T. A., TOMILOV, A. P. şi KLIMOV, V. A., Him. Prom., 1980, p. 200.
22. LAMY, E., NADJO, L. şi SAVEAUT, J. M., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **42**, 1973, p. 189.
23. PETROVICH, J. P., BAIZER, M. M. şi RORT, M., J. Electrochem. Soc., **116**, 1969, p. 749.
24. ROMANIN, A. M., Chem. Ind. (Milano), **55**, 1973, p. 432.
25. TOMILOV, A. P., VARSHAVSKI, S. L. şi KNUNYANTS, I. L., Brevet Anglia, 1089707, 1970.
26. MAKAROCHKINA, S. M. şi TOMILOV, A. P., Zh. Obsk. Kem. **40**, 1970, p. 676.
27. TOMILOV, A. P., FYOSHIN, M. YA. şi SMIRNOV, V. A., Elektrohimiceskoi Sintez. Organiceskih Vescestv. Ed. Himiia Leningrad, 1976, p. 1940.
28. TRIFONOV, A., POPOV, T. S. şi IORDANOV, B., J. Mol. Struct., **15**, 1973, p. 257.
29. FEOKTISTOV, L. G., TOMILOV, A. P. şi SEVASTYANOVA, I. G., Elektrohimiia, **1**, 1965, p. 1300.
30. BECK, F., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **72**, 1968, p. 380.
31. TYSSEE, D. A., WAGENKNECHT, J. H. şi BAIZER, M. M., Tetrahedron Lett., 1972, p. 4809.
32. TOMILOV, A. P. şi SEVASTYANOVA, I. G., Elektrohimiia, **4**, 1968, p. 1134.
33. ASAHARA, T., HAYANO, S. şi SENO, M., Denki Kagaku, **35**, 1967, p. 882, C.A. **69**, 24017 m, 1968.
34. NONAKA, S. şi SEKINE, T., Denki Kagaku, **39**, 1971, p. 29, C.A. **75**, 29263 x, 1971.

Intrat în redacţie: 22.II.1984

AURELIAN CĂLUȘARU

Conductibilitatea electrică a compușilor organici.

II. Mecanismul de formare a excitațiilor de tip solitonic prin conversia bipolaronilor*

C.Z.: 547.1:537.311

Existența rețelei unidimensionale în lanțurile moleculare cu duble legături conjugate face posibil tratamentul teoretic cantitativ referitor la variația densității de sarcină în funcție de distanță pe această rețea. Dacă se consideră apariția a doi polaroni ca stadiu incipient al excitațiilor în aceste rețele, datorită forțelor de atracție, se formează ansamble complexe, care la distanțe suficient de mici se convertesc în cupluri de perechi separate soliton-antisoliton. Se discută variația densității de sarcină și energiei în funcție de distanța dintre polaroni și solitoni, găsindu-se că din motive energetice, cuplul excitațiilor soliton-antisoliton este mai stabil și se poate comensura pe rețeaua moleculară conductoare.

In the one-dimensional lattice of molecular chains, having conjugated double bonds, the quantitative theoretical treatment concerning the variation of charge density as a function of distance is possible. If the apparition of two-polarons as an inital excitation state in these lattices is considered, complex ensembles are formed, which are converted into separate soliton-antisoliton pairs, owing to the small distance between the two excited states. The variation of both charge density and energy as a function of the distance between the two polarons and solitons is discussed. It has been found that the soliton-antisoliton couple is energetically more stable and can be comensurated on the conducting molecular lattice.

Присутствие одноразмерной сети в молекулярных цепях с сопряженными двойными связями делает возможной количественную теоретическую обработку вариации плотности заряда в зависимости от расстояния на этой сети. Если считать появление двух поляронов как начальную стадию возбуждения в этих сетях, благодаря силам притяжения образуются комплексные ансамбли которые при достаточно маленьком расстоянии превращаются в отдельные пары солитон-антисолитон. Обсуждается вариация плотности заряда и энергии в зависимости от расстояния между поляронами и солитонами. Найдено, что по энергетическим причинам пара возбуждений солитон-антисолитон является более стабильной и может быть измерена по проводимой молекулярной сети.

În prima parte a acestei serii de lucrări [1] s-a studiat corelația dintre structură și natura speciei excitate. Dimerizarea în lanțul molecular al poliacetilenei (PA) implică o dublă degenerare, care se poate exprima matematic prin metoda hamiltoniană [2—6]. Perturbarea succesiunii legătură simplă — legătură dublă conduce la apariția de defecte, în care banda electronică interzisă este de tipul semiconductor Peierls. Pe baza modelului reprezentat de acest defect, se poate găsi starea fundamentală a hamiltonianului, a cărui soluție este de tip „kink" solitonic, unde limita de oscilație este definită de periodicitatea legăturilor simple și duble. Dacă se notează cu a distanța dintre doi atomi învecinați de carbon, limita Fermi k_F este dată de relația:

$$k_F = \frac{\pi}{2a} \tag{1}$$

adică banda este completată pe jumătate cu electroni, ceea ce poate conferi sistemului proprietăți electrice conductoare.

Electronii care participă la conducție sînt electronii π, reflectați de potențialul pulsatoriu cu perioada 2 a, formînd unde staționare în care este prezentă o bandă intersiză la:

$$q = \pm \pi/2a = \pm k_F \tag{2}$$

Starea fundamentală a hamiltonianului pentru defectul menționat este exprimată prin relația:

$$u_n = (-1)^n u_0 \text{ th}(n/l) \tag{3}$$

* Prima parte a articolului a apărut în Rev. Chim. 36 nr. 3, 1985, p. 207.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU. Institutul de Cercetări Chimice, ICECHIM, București.

pentru care s-au folosit condițiile la limită, corespunzătoare defectului în succesiunea legăturilor. Această relație, reprezentată grafic, arată o variație de tipul „kink" solitonic menționat anterior. Această excitație corespunde unui soliton topologic de amplitudine, la care limita de oscilație este definită de periodicitatea legăturii simple și a legăturii duble.

În favoarea modelului solitonic se poate menționa punerea în evidență experimentală a solitonilor neutri. Astfel, determinări RES în PA au indicat prezența de particule cu spin de mobilitate ridicată, care se manifestă prin efectul de lărgire a liniei RES la temperaturi scăzute. Lărgirea liniei este produsă de delocalizarea particulei purtătoare de spin, a cărei frecvență de „hopping" scade suficient de mult cu temperatura pentru a produce lărgirea liniei de rezonanță. În același sens, determinările RMN au scos în evidență, de asemenea, delocalizarea purtătorilor de spin neîmperechiați și apariția structurii hiperfine în spectrul RMN al spinilor nucleari. Tot în favoarea modelului soliton—antisoliton se pot menționa spectrele în infraroșu, unde apar moduri fononice active, situate în benzile de frecvență ale defectului considerat în prima parte a articolului [1], (fig. 8).

Dificultățile de interpretare cantitativă, după cum s-a menționat, au determinat exprimarea de îndoieli asupra modelului solitonic și încercarea de a se găsi explicații „clasice" ale fenomenelor observate.

S-a arătat [1] (fig. 2) că lanțurile de polimer se distribuie paralel cu fibrele pe care le compun; aceste fibre se îmbină aleatoriu, umplînd doar o treime din volumul geometric pe care îl ocupă. Evident, solitonii

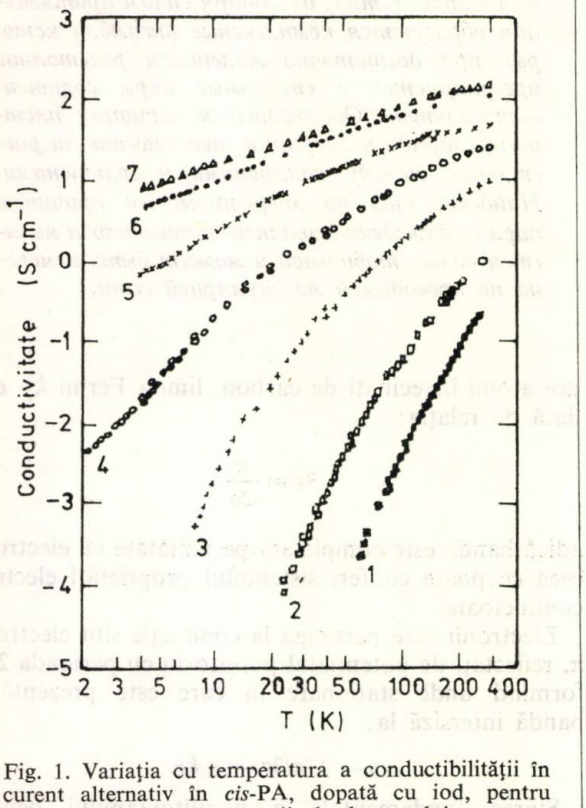


Fig. 1. Variația cu temperatura a conductibilității în curent alternativ în *cis*-PA, dopată cu iod, pentru diferite concentrații ale dopantului:
1 — 2,2; *2* — 3,3; *3* — 5,6; *4* — 7,2; *5* — 10,7; *6* — 15,4; *7* — 18,7%.

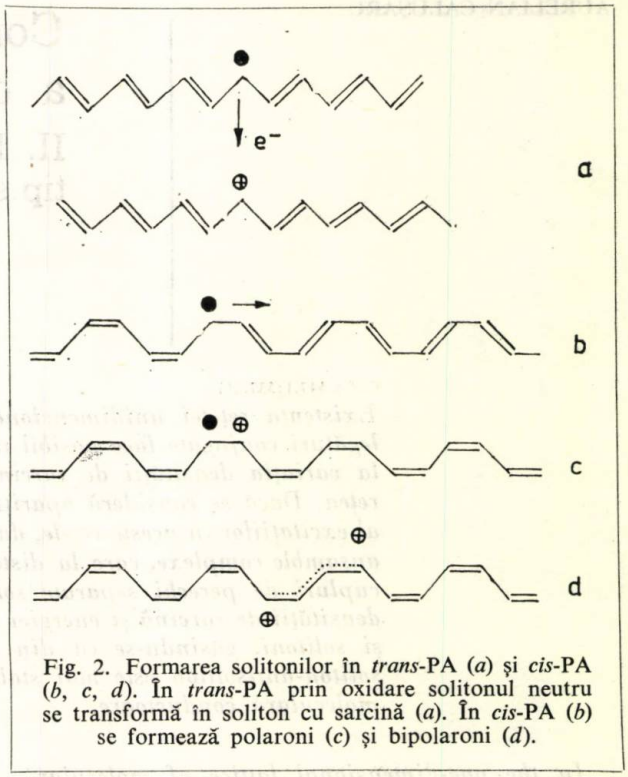


Fig. 2. Formarea solitonilor în *trans*-PA (*a*) și *cis*-PA (*b*, *c*, *d*). În *trans*-PA prin oxidare solitonul neutru se transformă în soliton cu sarcină (*a*). În *cis*-PA (*b*) se formează polaroni (*c*) și bipolaroni (*d*).

se pot mișca numai în interiorul unui lanț molecular. Contactul electric dintre lanțuri se poate realiza prin particule obișnuite încărcate electric, prin conducție directă sau printr-un proces de tunelare. Există, însă, și o teorie a saltului intersolitonic, dezvoltată de K i v e l s o n [7], după care sarcinile electrice se deplasează între solitonii neutri și aceia cu sarcină, care migrează pe lanțurile învecinate. Este de remarcat acordul bun dintre rezultatele acestei teorii și datele experimentale obținute în PA nedopată.

Recent, în grupul de studii al lui R o t h și M e n k e [2] s-a formulat o teorie generală a mecanismului de „hopping" bazată pe o însumare a cîmpurilor clasice, excluzîndu-se conceptul solitonic. Modelul adoptat este analog cu acela propus în cazul siliciului amorf, unde se consideră defecte ordonate statistic. Dacă se ia ca bază caracterul variației conductivității electrice cu temperatura (fig. 1), se poate ușor constata că datele experimentale pot fi descrise formal corect cu ajutorul mai multor termeni. De fapt, datorită elementelor dopante din PA, solitonii neutri și cei încărcați electric au posibilitatea să migreze. Solitonii se pot forma prin ruperea dublelor legături, care, producînd deplasarea nivelului Fermi de la mijlocul benzii, se ajunge în multe lanțuri la anularea completă a tranzițiilor Peierls. În orice caz, conductibilitatea crește brusc în urma dopării și totodată se modifică substanțial caracterul variației cu temperatura și frecvența. Fenomenele constatate se pot explica la fel de bine cu teorii de tip „hopping" sau bazate pe procesul de tunelare indusă de fluctuații, așa cum se acceptă în cazul corpurilor metalice din filmele sinterizate sau în sistemele grafit-polimer izolant. Pe această bază, s-a presupus că prin dopare se formează insule metalice într-o matrice izolantă, care nu a suferit transformări în urma procesului de dopare. Important de menționat este faptul că în acest model ar exista o

repartiție uniformă sau chiar statistică a particulelor de dopare. Totuși, după cum s-a arătat în [1] (fig.2), lungimea lanțurilor este variabilă și, în general, există destule neomogenități datorită cărora orice mecanism simplu devine insuficient, apărînd evidența necesității de a considera suprapunerea mai multor tipuri de mecanisme simple.

Mecanisme de formare a stărilor excitate în modelul „continuum" al poliacetilenei

Modelele de defecte care se pot considera pentru explicarea proprietăților neobișnuite ale polimerilor conductori depind într-o măsură foarte importantă de configurația structurală a lanțului polimeric luat în studiu. Astfel, alături de excitațiile solitonice, s-a studiat posibilitatea existenței simultane a excitațiilor polaronice [8—13]. După cum se știe, un polaron este reprezentat de un purtător de sarcină negativă sau pozitivă (deci electron sau gol) autotrapat de perturbația rețelei, perturbație generată de purtătorul însuși prin procesul de interacțiune electron—rețea. Spre deosebire de soliton, polaronul este un defect foarte frecvent, deoarece acesta nu implică o dublă degenerare, cum este cazul structurilor cu duble legături conjugate. În cazul sistemelor monodimensionale, însă, polaronul a fost luat în considerație mai recent [14], ca urmare a detecției optice a polaronilor în *trans*-PA, comunicată în [15].

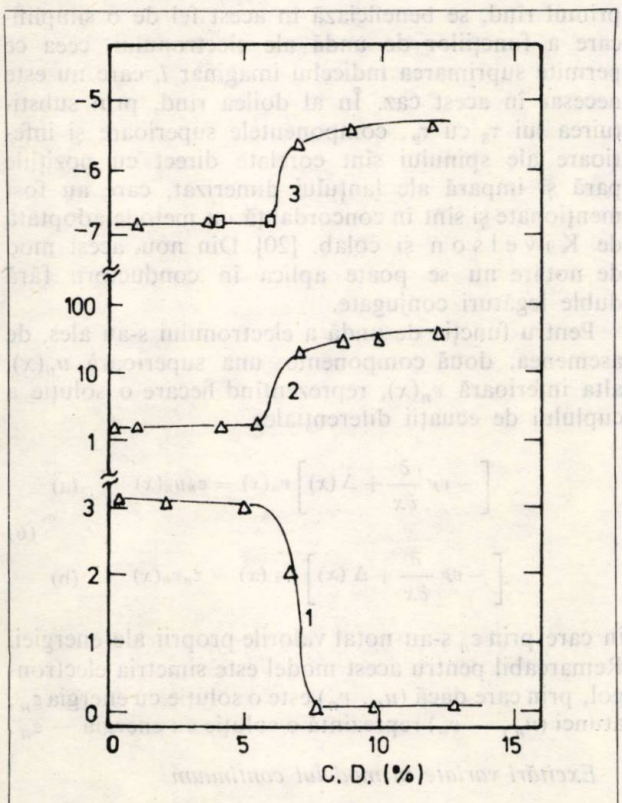


Fig. 3. Existența pragului critic de dopare în *cis*-PA pus în evidență prin metodele:
1 — intensitatea liniilor Raman *cis*/*trans* ; *2* — deplasarea ^{13}C—NMR (p.p.m.); *3* — susceptibilitatea magnetică (Pauli) (uem cm^3 mol^{-1}). Dopant: Δ AsF_6^-, □ I_3^-. Abscisă: pentru curba *1*, s-a notat exponentul lui 10 unități, raportul *cis*/*trans* ; *2* — deplasarea în p.p.m.; *3* — exponentul lui 10, în uem cm^3 mol^{-1}.

Pentru exemplificare, în figura 2 se arată schematic modul de formare a solitonilor pentru *trans*-PA (*a*), *cis*-PA (*b*), al polaronilor pentru *cis*-PA (*c*) și bipolaronilor pentru *cis*-PA (*d*). În cazul *cis*-PA nu pot exista solitoni liberi, deoarece în acest caz energia de rețea are o periodicitate mai complexă, în sensul că această energie nu mai poate fi egală pe ambele părți ale domeniilor delimitate de pereții de potențial, din cauza conformației structurale a lanțului molecular. Va exista o regiune care corespunde unei energii mai mari, față de zona adiacentă. În această situație, solitonul, în mișcarea pe care o realizează în lungul lanțului, va trebui să treacă prin această zonă de energie mai înaltă, unde se vor forma polaronii și bipolaronii. Este, necesar deci, să se țină seamă de formarea polaronilor și bipolaronilor atunci cînd se folosește conceptul de soliton în cazul *cis*-PA sau poliparafenilenei.

Lucrări recente au pus în evidență existența unei concentrații critice a dopantului pentru care spectroscopia Raman arată salturi la un raport al intensității liniilor, caracteristice *cis*- și *trans*-PA, la o concentrație de AsF_5 egală cu aceea care corespunde cazului în care materialul inițial este *cis*-PA. De aici rezultă că la concentrația critică a dopantului o parte majoră a probei din forma *cis* se convertește în forma *trans*. După R o t h și M e n k e [2] acest rezultat se corelează mai puțin cu fenomenul de desorbție a solitonilor și mai probabil cu modificarea structurală *cis*-*trans*, în care sînt posibile oricum și efectele datorate solitonilor. Variația susceptibilității Pauli, a deplasării ^{13}C—NMR și a intensităților Raman *cis*-*trans*, în funcție de concentrația dopantului, sînt date în figura 3. Se observă, de fapt, că, la o concentrație critică a dopantului introdus în *cis*-PA, la care se produc și transformările structurale, apare o treaptă a celor trei parametri menționați.

În cele ce urmează se va prezenta tratamentul cantitativ în cazul asocierii excitațiilor și conversiei la alte tipuri de excitare.

Problema bipolaronului în modelul „continuum" al poliacetilenei

În 1980 S u, S c h r i f f e r și H e e g e r [4] au propus modelul lanțurilor lungi de poliene pentru a descrie excitările solitare de tip „kink" sau solitoni, asociate cu polaronii [8], corespunzătoare lanțurilor moleculare complet dimerizate. Acest model a fost denumit modelul SSH [16], după numele autorilor care l-au studiat.

S-a arătat anterior că modelul excitației solitonice apare ca urmare a dublei degenerări în cazul structurilor de tip *trans*-PA, care conduce la formarea excitațiilor sub formă de domenii delimitate de pereții de potențial. Dacă solitonii sînt asociați cu polaronii pentru cazul caracteristic structurilor *trans*-PA, atunci este posibil să se trateze analitic varianta modelului continuum în cazul ambelor tipuri de excitoni [10, 11, 17]. Este important să se insiste asupra faptului că, din punct de vedere teoretic, atît solitonii, cît și polaronii reprezintă defecte care sînt stabile în conformația structurală a lanțului molecular. Dar, în timp ce existența solitonilor este condiționată de existența unei duble degenerări a rețelei, polaronii pot fi stabili

în general în orice rețea structurală. Dacă se compară solitonii cu polaronii din punct de vedere energetic, atunci se poate face referire la energia de formare: în cazul polaronului energia de formare este egală cu $2\sqrt{2}\,\Delta_0/\pi$[10, 11], o valoare mult mai mică decît $4\,\Delta_0/\pi$, care este energia de formare a perechii soliton-antisoliton. Datorită acestei valori mici a energiei de formare, un polaron izolat are o stabilitate intrinsecă [10, 11].

Se consideră, în general [18], ca o probă experimentală a existenței solitonilor spectrele de adsorbție optică a luminii pentru *trans*-PA dopată, care indică direct existența solitonilor cu sarcină. Îndoielile exprimate de R o t h și M e n k e [2] nu au stîrnit pînă acum nici un ecou în interpretarea acestor rezultate, altfel unanim acceptate. Mai mult decît atît, absorbția puternică observată sub absorbția dintre benzi este cea prevăzută de teorie. Spre deosebire de aceste date din spectrele optice, nu s-au constatat nici chiar urme ale benzilor caracteristice absorbției polaronice. Această observație este cu atît mai importantă cu cît spectrele optice de absorbție corespunzătoare polaronului ar trebui să oglindească, prin structuri caracteristice, tabloul nivelurilor de energie polaronică, ceea ce ar oferi o metodă comodă și sigură de detecție dacă polaronii ar exista în materialele dopate studiate. Aceste date experimentale, puțin obișnuite, pot fi, totuși, înțelese dacă se consideră că un singur polaron este realmente stabil prin sine însuși, dar nu mai poate fi stabil în prezența unui alt polaron.

În sprijinul demonstrării existenței solitonilor, mai degrabă decît al polaronilor, și-au adus o contribuție importantă și metodele electrochimice [15, 19], prin care s-a studiat natura purtătorilor de sarcină în PA dopată. Formarea polaronilor este dependentă de procesul de dopare. Astfel, un proces elementar de dopare conduce la formarea unui singur polaron, dar o continuare a procesului de dopare face să crească numărul polaronilor formați. Se consideră de către mulți autori [15, 19] că asocierea a doi polaroni (P^+) conduce la formarea unei excitări de energie mai joasă, adică la formarea unei perechi de soliton cu sarcină (K^+) și antisoliton, de asemenea, purtător de sarcină ($\overline{K}^+$):

$$P^+ + P^+ \longrightarrow K^+ + \overline{K}^+ \qquad (4)$$

Aceasta este o reacție de tip nou, despre care nu se știe mai nimic. Singura justificare a posibilității de producere a reacției (4) este bazată pe considerente energetice.

Un punct de vedere deosebit de interesant în legătură cu adoptarea reacției (4) ca bază a formării solitonilor în PA dopată a fost exprimat de O n o d e r a și O k u n o [16], care au studiat teoretic modul în care doi polaroni liberi se atrag reciproc pentru a forma un singur cuplu, și în același timp modul în care se disociază în solitoni cu sarcină care se resping reciproc. În acest sens, O n o d e r a și O k u n o au analizat soluția a doi polaroni în modelul continuum, justificat de existența unui potențial nereflectat cu două stări legate. În cazuri limită se obțin soluții care fac posibile mai multe moduri de excitare și îndeosebi acelea reprezentate prin reacția (4). În cele ce urmează se prezintă tratamentul analitic propus de O n o d e r a și O k u n o [16], precum și concluziile importante care decurg din acest procedeu de abordare a modurilor de excitări în PA.

Aplicarea modelului „continuum" în poliacetilenă

T a k a y a m a și colab. [17], ca și K i v e l s o n și colab. [20] au propus modelul lui S u, S c h r i f f e r și H e e g e r [4] pentru a studia cîmpul de deplasare $\Delta(x)$ cu ajutorul hamiltonianului:

$$H = \int dx\, \Delta(x)^2/2\lambda\pi v_F + \int dx\, \Psi^+(x)\left[-iv_F\tau_2\frac{\partial}{\partial x} + \Delta(x)\tau_1\right]\Psi(x) \qquad (5)$$

Primul termen al acestui hamiltonian descrie energia elastică, în care prin λ s-a notat constanta de cuplare. În termenul al doilea, operatorii de cîmp Ψ^+ și Ψ sînt spinori cu două componente, iar τ_1 și τ_2 sînt matricele de spin de tip Pauli. Existența celor doi spinori este caracteristică numai structurilor cu duble legături conjugate, pentru care se pot deosebi cele două poziții, pară și impară, ale lanțului dimerizat [20]. Acest mod de notare nu se aplică și în cazul conductorilor obișnuiți. În privința matricelor de spin, se remarcă faptul că O n o d e r a și O k u n o [16] au ales în hamiltonianul (5) matricea τ_2, în loc de τ_3, folosită în mod convențional. Această alegere are însă motive de natură matematică și fizică. În primul rînd, se beneficiază în acest fel de o simplificare a funcțiilor de undă ale electronului, ceea ce permite suprimarea indicelui imaginar i, care nu este necesar în acest caz. În al doilea rînd, prin substituirea lui τ_3 cu τ_2, componentele superioare și inferioare ale spinului sînt corelate direct cu pozițiile pară și impară ale lanțului dimerizat, care au fost menționate și sînt în concordanță cu metoda adoptată de K i v e l s o n și colab. [20]. Din nou, acest mod de notare nu se poate aplica în conductorii fără duble legături conjugate.

Pentru funcția de undă a electronului s-au ales, de asemenea, două componente, una superioară $u_n(x)$, alta inferioară $v_n(x)$, reprezentînd fiecare o soluție a cuplului de ecuații diferențiale:

$$\left[-v_F\frac{\partial}{\partial x} + \Delta(x)\right]v_n(x) = \varepsilon_n u_n(x) \qquad \text{(a)}$$

$$\left[-v_F\frac{\partial}{\partial x} + \Delta(x)\right]u_n(x) = \varepsilon_n v_n(x) \qquad \text{(b)} \qquad (6)$$

în care prin ε_n s-au notat valorile proprii ale energiei. Remarcabil pentru acest model este simetria electron-gol, prin care dacă (u_n, v_n) este o soluție cu energia ε_n, atunci $(u_n, -v_n)$ reprezintă o soluție cu energia $-\varepsilon_n$.

Excitări variate în modelul continuum

Pentru modelul prezentat s-au obținut două soluții: solitonul [17] și polaronul [10, 11]. Aceasta este, însă, o etapă simplificată. Pentru o dezvoltare mai aproape de situația reală, este necesar să se considere un model mai complex, și anume soluția care corespunde bipolaronilor.

În figura 2 s-a prezentat foarte schematic o reprezentare a ceea ce se înțelege prin soliton, polaron și bipolaron, cu scopul unei înțelegeri mai ușoare a acestor tipuri de excitări în lanțurile moleculare cu duble legături conjugate. Pentru analiza care se va prezenta în cele ce urmează este necesar să se arate o imagine mai realistă, dar mai complexă a acestor noțiuni. Această imagine este redată în figura 4, în care se arată modelele de deplasare a configurațiilor electronice pentru: (*a*) un soliton cu sarcină K^+; (*b*) un antisoliton cu sarcină $\overline{K}^+$; (*c*) un polaron P^+ și (*d*) un bipolaron. După cum se poate remarca din figura 4, s-au luat în considerație aici numai modurile de excitare cu sarcină pozitivă. Este însă ușor de înțeles că, din considerente de simetrie a cuplului electron-gol, ceea ce este valabil pentru excitările pozitive se aplică întocmai și în cazul excitărilor cu sarcină negativă. Se pune aici problema deosebirii dintre soliton K^+ și antisoliton $\overline{K}^+$: aceste moduri de excitare poartă sarcină pozitivă, dar se deosebesc prin faza deplasării de energie $\Delta(x)$. Nivelul situat la mijlocul intervalului dintre banda de conducție și cea de valență este în ambele cazuri neocupat. Polaronul este reprezentat în poziția *c* (fig. 4) cu un minim local în $\Delta(x)$ produs de golul existent pe nivelul $-\omega_0$. Campbell și Bishop [10, 11] au calculat valoarea lui ω_0 pentru configurația de echilibru și au găsit că $\omega_0 = \Delta_0/\sqrt{2}$, unde Δ_0 este semigrosimea minimului de energie. Interacțiunea dintre doi polaroni (*d*, fig. 4) se manifestă printr-o despicare în două a nivelurilor de energie $\pm\omega_0$: $\pm\omega_1$ și $\pm\omega_2$. Se înțelege acum ușor că o soluție pentru un bipolaron implică aceste patru niveluri de energie. Localizarea celor doi electroni pe nivelul minim ($-\omega_2$), ca o stare de singlet a spinului, coboară energia totală a sistemului, acționînd printr-o atracție pe distanță mare a celor doi polaroni. Descreșterea distanței dintre polaroni mărește despicarea nivelurilor de energie, iar în final nivelurile $\pm\omega_2$ se contopesc cu benzile de conducție și de valență ale domeniului de interacțiune. În acest fel, însă, se ajunge la configurația *c*, figura 4, în care nu se mai găsesc electroni pe nivelurile $\pm\omega_0$, ceea ce reprezintă în final un polaron cu sarcină dublă P^{++}. Această stare nu este, însă, stabilă în raport cu disocierea $K^+\,\overline{K}^+$, deoarece K^+ și $\overline{K}^+$ se atrag reciproc, datorită forțelor care acționează la distanțe mici. Se obține în cele din urmă un soliton fără sarcină.

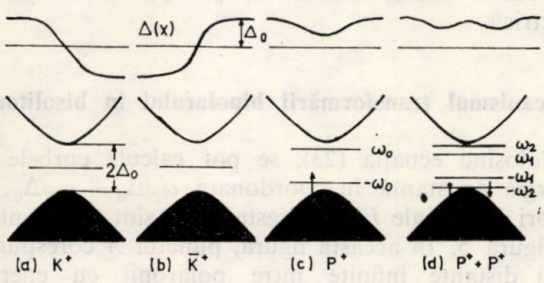


Fig. 4. Shema curbelor de energie potențială și a nivelurilor electronice:
a — soliton cu sarcină, K^+; *b* — antisoliton cu sarcină, $\overline{K}^+$; *c* — polaron, P^+; *d* — doi polaroni, $P^+ + P^+$.

Soluția bipolaronică

S-a arătat (fig. 4, *d*) că patru niveluri discrete de energie se obțin din soluția bipolaronică. De fapt, se poate considera o analogie cu situația unui polaron, în care caz deplasarea de benzi rezultă dintr-un potențial nereflectat, care are o singură stare legată; pentru a descrie relațiile bazate pe acest model se folosește ecuația lui Schrödinger într-o singură dimensiune, considerîndu-se două stări legate și lipsa reflexiei [21, 22]. În acest fel se găsește că ecuația pentru deplasarea $\Delta(x)$ capătă forma următoare:

$$\Delta(x) = \Delta_0 - v_F[T(x_0 + x) + T(x_0 - x)] \quad \text{(a)}$$

$$T(x) = w'(x)/w(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \ln w(x) \quad \text{(b)} \quad (7)$$

$$w(x) = \sigma \cosh \rho x + \rho \cosh(\sigma x + \beta) \quad \text{(c)}$$

Dacă se consideră deplasarea $\Delta(x)$ pe baza relațiilor menționate, atunci este posibil să se exprime fie energiile ω_1 și ω_2, fie constantele de descompunere k_1 și κ_2 ale funcțiilor de undă, corespunzătoare stării legate. Aceste constante au prin definiție forma următoare:

$$\kappa_1 v_F = \sqrt{\Delta_0^2 - \omega_1^2} \quad \text{(a)}$$

$$\kappa_2 v_F = \sqrt{\Delta_0^2 - \omega_2^2} \quad \text{(b)} \quad (8)$$

Dacă se consideră energiile ω_1 și ω_2, atunci este evident că $\omega_1 \leqslant \omega_2$, ceea ce duce la condiția $\kappa_1 \geqslant \kappa_2$. Parametrii ρ și σ din ecuația (7, *c*) sînt corelați cu constantele κ_1 și k_2 prin relațiile:

$$\rho = \kappa_1 + \kappa_2 \quad (9)$$

$$\sigma = \kappa_1 - \kappa_2 \quad (10)$$

Mai departe, parametrii x_0 și β se pot exprima în funcție de K_1 și K_2 prin relațiile:

$$\tanh(2\kappa_1 x_0 + \beta) = \kappa_1 \xi_0 \quad \text{(a)}$$

$$\tanh(2\kappa_2 x_0 - \beta) = \kappa_2 \xi_0 \quad \text{(b)} \quad (11)$$

în care:

$$\xi_0 = v_F/\Delta_0 \quad (12)$$

Se observă că ecuația (7, *a*) conține patru parametri, dar prin ecuațiile (4) s-au introdus încă doi parametri κ_1, κ_2 sau ω_1, ω_2.

Dacă se consideră condițiile-limită $\beta = 0$ și $\kappa_2 = 0$, din ecuația (7) se obține polaronul. În același mod, considerînd cazul limită $x_0 \to \infty$, se obține o pereche solitonică $K\overline{K}$. Mai departe, pentru $\beta = 0$, $\kappa_1 \approx \kappa_2$ se obține cazul a doi polaroni separați. Se poate remarca faptul că, în toate aceste cazuri, a fost necesar să se considere $\beta = 0$. Aceasta este o valoare-limită prin care se simplifică ecuațiile menționate. Se anticipează că, în realitate, parametrul β are o valoare mică, și anume $0 \leqslant \beta \lesssim 0{,}1$. Este desigur ușor de înțeles că deplasarea $\Delta(x)$ capătă aspecte diferite în funcție de valorile atribuite parametrilor conținuți în expresiile care o descriu. Desigur, ecuațiile (7) dau o imagine globală a aspectului deplasării $\Delta(x)$. Totuși, dacă se consideră valorile mici ale lui β, se poate calcula numeric existența a două minime pentru

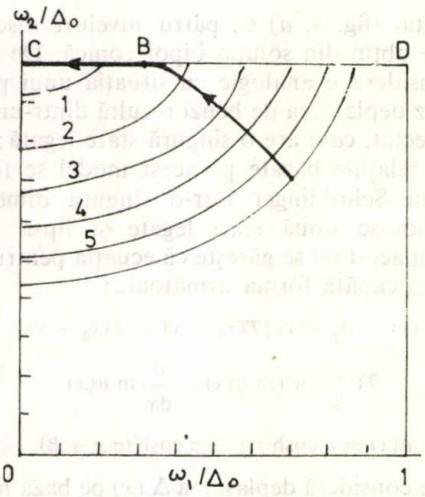


Fig. 5. Curbele corespunzătoare conturului energiei constante, ecuația (23). Valorile $E/\triangle$ sînt următoarele: $1 - 1{,}3$; $2 - 1{,}4$; $3 - 1{,}5$; $4 - 1{,}6$; $5 - 1{,}7$. Prin A s-a notat punctul corespunzător distanței infinite între polaronii cu energia $4\sqrt{2}\,\Delta_0/\pi$. În mod analog, punctul C corespunde distanței infinite a perechii $K^+\,\overline{K}^+$ cu energia $4\,\Delta_0/\pi$. Linia groasă indică scăderea în trepte a drumului de reacție pornind din A. În B se atinge valoarea $\omega_2/\Delta_0 = 1$, unde $\omega_1 = 0{,}3191\ \Delta_0$, care reprezintă un polaron cu sarcină dublă P^{++}. Punctul D corespunde generării fotonice a perechii electron-gol. Aceasta se descompune în perechea de solitoni $K\,\overline{K}$ pe traseul descendent în trepte $\omega_2/\Delta_0 = 1$ [16].

$\kappa_1 \approx \kappa_2$. Dacă se aleg valori mari pentru β, atunci se obține un singur minim.

Se poate ține seamă și de relațiile (6). Acestea, combinate cu ecuația (7, *a*), conduc la obținerea a patru stări legate. Astfel, pentru nivelurile de energie $\varepsilon = \pm\,\omega_1$ se obțin pentru funcțiile de undă expresiile următoare:

$$u_1(x) = \sqrt{\kappa_1\ \rho\sigma}\,\cosh\,[\kappa_2(x_0 - x) - \beta/2]/w(x_0 - x) \qquad (13)$$

$$v_1(x) = \mathrm{sgn}\,(\varepsilon)\,u_1(-\,x)$$

În mod similar pentru nivelurile de energie $\varepsilon = \pm\,\omega_2$ se obțin expresiile:

$$u_2(x) = \sqrt{\kappa_2\ \rho\sigma}\,\sinh\,[\kappa_1(x_0 - x) + \beta/2]/w(x_0 - x) \qquad (14)$$

$$v_2(x) = -\,\mathrm{sgn}\,(\varepsilon)\,u_2(-\,x)$$

Aceste relații se pot rezuma în felul următor:

$$\int (u^2 + v^2)\,\mathrm{d}x = 1 \qquad (15)$$

Atît pentru banda de conducție, cît și pentru cea de valență, energia este aceeași ca pentru lanțul dimerizat:

$$\varepsilon = \pm\,\sqrt{\Delta_0^2 + v_F^2\,k^2} \qquad (16)$$

dar în acest caz numărul k trebuie să satisfacă relațiile:

$$k\,L = \varnothing(k) + 2n\pi \qquad (17)$$

$$\varnothing(k) = 2\ \mathrm{arc\ tan}\,(k/\kappa_1) + 2\ \mathrm{arc\ tan}\,(k/\kappa_2) \qquad (18)$$

În aceste relații, lungimea lanțului molecular a fost notată cu L, iar n este un număr întreg.

În cazul soluției bipolaronice se poate calcula o serie de mărimi care prezintă un interes deosebit. Una dintre aceste mărimi este densitatea de sarcină. Configurația electronică ce corespunde cazului reprezentat în figura 4, *d* are o sarcină dublă. Configurația devine neutră, în cazul în care pe nivelul de energie $-\,\omega_1$ există doi sau mai mulți electroni.

În acest fel se scriu expresiile densităților de sarcină pentru pozițiile pare sau impare, după cum urmează:

$$\rho_{\mathrm{par}}\,(x) = 2\,u_1(x)^2$$

$$\rho_{\mathrm{impar}}\,(x) = 2\,v_1(x)^2 = \rho_{\mathrm{par}}\,(-\,x) \qquad (19)$$

Acest rezultat este în concordanță cu cel obținut prin însumarea stărilor din banda de valență, dacă se folosesc funcțiile de undă normalizate ale benzii de valență.

O altă mărime de interes special este reprezentată de energia E. Din ecuația (5) rezultă că energia conține două părți. În cazul energiei elastice, se obține relația:

$$E_d = L\,\Delta_0^2/2\,v_F\pi\lambda - 2\,v_F\rho/\pi\lambda \qquad (20)$$

Pentru energia corespunzătoare părții electronice se însumează energiile monoelectronice ε_n din nivelurile ocupate:

$$E_e = \sum_n \varepsilon_n \qquad (21)$$

Configurația electronică din figura 4, *d*, necesită datele privind condițiile la limită modificate, date de ecuația (17). În acest fel se obține pentru energie expresia următoare:

$$E_1 = E_e(0) + \frac{2\,v_F\,\rho}{\pi\lambda} + \frac{4\,\omega_1}{\pi}\,\mathrm{arc\ tan}\,\frac{\omega_1}{K_1\,v_F} +$$

$$+\,\frac{4\,\omega_2}{\pi}\,\mathrm{arc\ tan}\,\frac{\omega_2}{K_2\,v_F} + \frac{4\,v_F\,\rho}{\pi} - 2\,\omega_2 \qquad (22)$$

În această relație, primul termen $E_e(0)$ reprezintă energia electronică a unui lanț molecular dimerizat. Semnificația ultimului termen provine din considerarea că starea ocupată cea mai joasă conține doi electroni. Energia stării de bază corespunzătoare structurii dimerizate este reprezentată de suma termenilor din mijloc:

$$E = \frac{4}{\pi}\left(\omega_1\ \mathrm{arc\ sin}\,\frac{\omega_1}{\Delta_0} - \omega_2\ \mathrm{arc\ cos}\,\frac{\omega_2}{\Delta_0} + v_F\,\rho\right) \qquad (23)$$

Toate aceste expresii care dau termeni diferiți ai energiei configurației din figura 4, *d*, sînt utili pentru discutarea mecanismului reacției (4) de conducție electrică.

Mecanismul transformării bipolarului în bisoliton

Folosind ecuația (23), se pot calcula curbele de energie constantă în coordonate $\omega_2/\Delta_0 - \omega_1/\Delta_0$, la valori diferite ale E/Δ_0. Aceste curbe sînt reprezentate în figura 5. În această figură, punctul A corespunde unei distanțe infinite între polaronii cu energia $4\sqrt{2}\,\Delta_0/\pi$ și $\omega_1 = \omega_2 = \Delta_0/\sqrt{2}$. Punctul C corespunde, de asemenea, distanței infinite a perechii solitonice $K^+\overline{K}^+$ cu energia $4\sqrt{2}\,\Delta_0/\pi$. Din punctul A s-a trasat cu linie groasă curba care trece prin B spre

C. În punctul *B*, se atinge valoarea egală cu unitatea pentru ω_2/Δ_0, unde $\omega_1 = 0{,}3191\ \Delta_0$.

Punctul *B* corespunde polaronului cu dublă sarcină P^{++}. Punctul *D*, cu coordonatele $\omega_2/\Delta_0 = 1$ şi $\omega_1/\Delta_0 = 1$, corespunde generării fotonice a perechii electron-gol. Aceasta se descompune în perechea $K\,\overline{K}$ în lungul liniei descrescătoare în trepte cu $\omega_2/\Delta_0 = 1$.

Dacă se începe cu orice punct din figura 5, calea cea mai probabilă a sistemului coboară în trepte. O astfel de cale începe din *A* şi urmează linia plină, după sensul indicat de săgeată. Este interesant să se studieze acest drum în trepte al reacţiei (4). Drumul în trepte, ortogonal la liniile de energie constantă, este determinat de următoarea ecuaţie diferenţială:

$$\frac{d\,\omega_2}{d\,\omega_1} = -\frac{\text{arc cos}\,(\omega_2/\Delta_0)}{\text{arc sin}\,(\omega_1/\Delta_0)} \qquad (24)$$

care prin integrare, sub formă de integrale sin şi cos, devine:

$$\text{Ci}\left(\text{arc sin}\frac{\omega_1}{\Delta_0}\right) - \text{Si}\left(\text{arc cos}\,\frac{\omega_2}{\Delta_0}\right) = \text{const} \qquad (25)$$

Pentru ca traseul reprezentat în figura 5 să treacă prin *A* s-a folosit ecuaţia (25). La punctul de intersecţie corespunzător ordonatei ω_2/Δ_0 apar fenomene singulare. În vecinătatea punctului *B*, traseul este reprezentat de relaţia:

$$\omega_1 - B = \sqrt{2\,(\Delta_0 - \omega_2)}\ \text{arc sin}\ (B/\Delta_0) \qquad (26)$$

în care $B/\Delta_0 = 0{,}3191$. Ajuns în punctul *B*, traseul se continuă în lungul valorii $\omega_2/\Delta_0 = 1$, datorită formei ecuaţiei (24).

În punctul *B* starea legată cea mai joasă a fost absorbită în banda de valenţă. În acest caz, structura nivelurilor de energie corespunde situaţiei din figura 4, *c*. Aceasta nu are, însă, nici un electron în stările legate. Din acest motiv, configuraţia posedă un singur minim cu sarcină dublă, şi anume un polaron P^{++}.

Starea polaron cu sarcină dublă P^{++} are o energie mai mare decît aceea care corespunde punctului *C*. De aceea se descompune în perechea soliton-antisoliton $K^+\ \overline{K}^+$ cu energia $\omega_2/\Delta_0 = 1$.

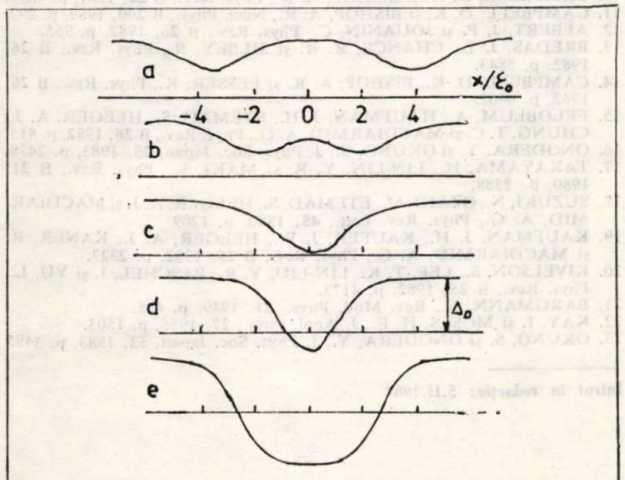


Fig. 6. Variaţia deplasării $\Delta(x)$ pentru cele 5 puncte arătate în figura 5 pe linia descendentă în trepte. Valorile parametrilor sînt indicate în tabelul 1 pentru toate cele cinci cazuri [16].

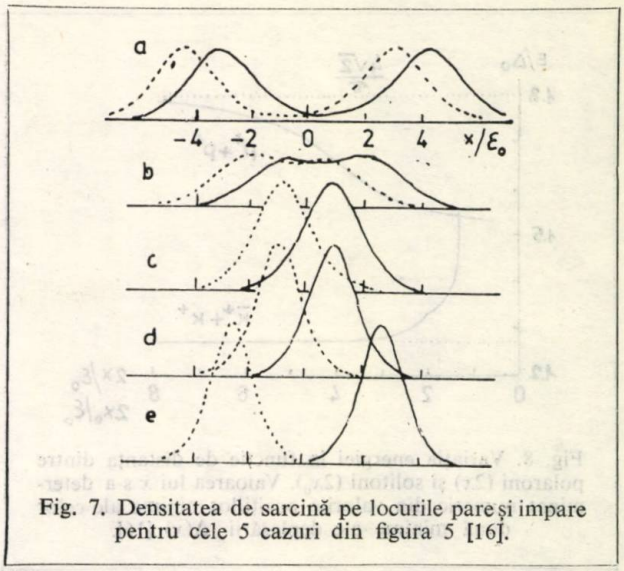


Fig. 7. Densitatea de sarcină pe locurile pare şi impare pentru cele 5 cazuri din figura 5 [16].

Cu alte cuvinte, dacă se presupune că sistemul evoluează după traseul în trepte, atunci prin atracţia a doi polaroni se formează bipolaronul complex P^{++}, care după aceea se disociază în doi solitoni liberi cu sarcină. O descriere sugestivă a acestui proces este reprezentată în figurile 6 şi 7. În figura 6 se arată variaţia deplasării $\Delta(x)$, iar în figura 7 variaţia densităţii de sarcină. Pentru ambele figuri valorile parametrilor folosiţi în calcularea curbelor sînt date în tabelul 1. Curbele (*a*) din figurile 6 şi 7 corespund cazului a doi polaroni separaţi. După cum s-a menţionat, pe măsură ce se urmează traseul indicat de linia *ABC*, polaronii se atrag, iar densităţile de sarcină se suprapun, după cum se arată în figura 7 b, pentru ca să se formeze în final un singur maxim al densităţii de sarcină cu un singur centru avînd sarcină dublă (fig. 7, *c* şi *d*).

Odată format, polaronul cu sarcină dublă se disociază, conform reacţiei (4), în doi solitoni încărcaţi, iar densitatea de sarcină capătă două maxime separate, după cum se arată în figura 7, *e*.

Pe baza consideraţiilor expuse, s-a reprezentat grafic în figura 8 energia în funcţie de distanţa de separare a componenţilor biparticulei cu sarcină dublă, 2 *x* pentru polaroni şi 2 x_0 pentru solitoni. O astfel de reprezentare, care are la bază distanţa de separare, este pertinentă numai dacă sarcinile sînt destul de bine separate pentru a se putea măsura distanţa de separare. Sensul separării se menţine pînă

Tabelul 1

VALORILE NUMERICE ALE CONSTANTELOR FOLOSITE ÎN CALCUL PENTRU VALORILE MINIME ALE ENERGIEI (fig. 6)

Curba	ω_1/Δ_0	ω_2/Δ_0	E/Δ_0	x_0/ξ_0	x/ζ_0	
a	0,7	0,714	1,79	0,623	3,74	0,005
b	0,62	0,794	1,64	0,633	1,87	0,064
c	0,45	0,944	1,42	0,727	—	0,137
d	B	1,00	1,34	0,954	—	0
e	1,00	1,00	1,27	2,650	—	0

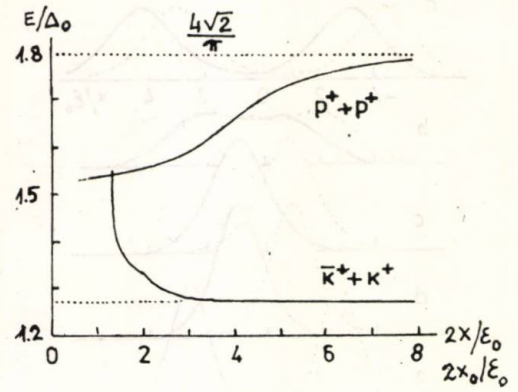


Fig. 8. Variația energiei în funcție de distanța dintre polaroni ($2x$) și solitoni ($2x_0$). Valoarea lui x s-a determinat numeric din valorile pozițiilor minime ale celor două minime ale deplasării $\Delta(x)$ [16].

la distanțe de ordinul $2\,\xi_0$, pentru care particula nu mai poate fi considerată o pereche de polaroni sau de soliton-antisoliton.

Curbele din figura 8 arată micșorarea energiei complexului P^{++} pentru distanțe mici, la care se și produce conversia în perechea $K\,\overline{K}$. Din această figură mai rezultă că repulsia a doi polaroni se exercită pe un interval mai mare al distanțelor $2x \sim 10\,\xi_0$, în timp ce repulsia K și $\overline{K}$ se exercită pe un interval scurt, $2\,x_0 < 3\,\xi_0$. Aceasta explică stabilitatea polaronilor la grade foarte mici de dopare, în timp ce solitonii sînt stabili în sisteme puternic dopate, cum este cazul PA.

Curbele din figura 8 se pot înțelege mai bine în corelație cu variația densității de sarcină, reprezentată în figura 7, *d* și *e*. Dacă se consideră perechea soliton-antisoliton $K\,\overline{K}$, densitățile de sarcină ale componentelor separate K și $\overline{K}$ sînt localizate în pozițiile impare și pare. Din acest motiv, densitățile de sarcină într-o rețea nu se suprapun cu micșorarea distanței dintre componente. În același timp, se observă că pentru polaroni densitatea de sarcină este mai puțin localizată, existînd valori apreciabile ale amplitudinii atît în pozițiile pare, cît și în cele impare. Din cauza acestui grad mai mare de delocalizare, se produce o suprapunere a celor două maxime, după cum rezultă din figura 7, *a* și *b*. Aceasta reprezintă în același timp o suprapunere a funcțiilor de undă electronice cu energia ω_0, dînd naștere la o despicare mare de legătură—antilegătură în două niveluri — ω_1 și — ω_2. Situația este favorizată de configurația electronică reprezentată în figura 4, *d*. Măsura în care cele două maxime se suprapun este determinată de un interval mai larg de influență a forțelor de interacțiune între polaroni, în comparație cu aceeași situație în cazul perechii soliton-antisoliton.

Concluzii

Tratamentul teoretic cantitativ, expus în paragrafele precedente, arată caracterul variației densității de sarcină în funcție de distanța pe rețeaua unidimensională a lanțului de PA. Pe baza acestei variații se poate înțelege că, datorită intervalului mare pe care se exercită atracția dintre doi polaroni, aceștia nu pot fi detectați în PA dopată. De fapt, polaronii suferă o acțiune de atracție, iar la distanțe suficient de mici se transformă într-un ansamblu complex cu sarcină, reprezentat de bipolaron. Datorită stării sale energetice ridicate, acesta se disociază conform reacției (4), formînd o pereche de particule separate soliton-antisoliton.

Problema care se deschide pentru un alt model de tratare cantitativă a mecanismelor posibile de reacție se referă la stabilizarea unei configurații în care coexistă un soliton și un polaron. Acest caz a fost studiat, de asemenea, de O k u n o și O n o d e r a [23], care au găsit că, indiferent de sarcina solitonului, acesta nu interacționează cu polaronul. Atît solitonul, cît și polaronul rămîn neschimbați după procesul de coliziune. Polaronul este, însă, stabil ca o formă solitară numai față de coliziunea cu solitonul. Polaronul, spre deosebire de soliton, devine instabil în prezența unui alt polaron din cauza interacțiunii de atracție a acestor două forme de excitare. El este, deci, mai puțin stabil în formă solitară și de aceea denumirea de „soliton" s-a atribuit produsului de transformare a cuplului bipolaronic.

Bibliografie

1. CĂLUȘARU, A. Rev. Chim. (București), **36**,nr. 3 1985, p. 207.
2. ROTH, S. și MENKE, K., Naturwissenschaften, **70**, 1983, p. 550.
3. RICE, M. J., Phys. Lett., **71**, A, 1979, p. 152.
4. SU, W. P., SCHRIFFER, J. R. și HEEGER, A. J., Phys. Rev. Lett., **42**, 1979, p. 1698; idem, Phys. Rev., B **22**, 1980, p. 2099.
5. SU, W. P., KIVELSON, S. și SCHRIFFER, J. R., Physics in One Dimension, Proceedings of the Freiburg Conference,", R.F.G. (1980), Springer Verlag, 1981.
6. APOSTOL, M., Studii și Cercet. Fiz. (București), **35**, nr. 8, 1983, p. 681; idem, Teză de doctorat, Inst. Central Fiz., București, 1984.
7. KIVELSON, S., Phys. Rev. Lett., **46**, 1981, p. 1344; idem, Phys. Rev., ; **25**, 1982, p. 3798.
8. SU, W. P. și SCHRIFFER, J. R., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **77**, 1980, p. 5626.
9. BRAZOVSKII, S. A. și KIROVA, N. N., Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red., **33**, 1981, p. 6.
10. CAMPBELL, D. K. și BISHOP, A. R., Phys. Rev., B **24**, 1981, p. 4859.
11. CAMPBELL, D. K. și BISHOP, A. R., Nucl. Phys., B **200**, 1982, p. 297.
12. ALBERT, J. P. și JOUANIN, C., Phys. Rev., B **26**, 1982, p. 955.
13. BRÉDAS, J. L., CHANCE, R. R. și SILBEY, R., Phys. Rev., B **26**, 1982, p. 5843.
14. CAMPBELL, D. K., BISHOP, A. R. și FESSER, K., Phys. Rev., B **26**, 1982, p. 6862.
15. FELDBLUM, A., HAUFMAN, J. H., ETEMAD, S., HEEGER, A. J., CHUNG, T. C. și MACDIARMID, A. G., Phys. Rev., B **26**, 1982, p. 815.
16. ONODERA, Y. și OKUNO, S., J. Phys. Soc. Japan, **25**, 1983, p. 2478.
17. TAKAYAMA, H., LIN-LIN, Y. R. și MAKI, K., Phys. Rev., B **21**, 1980, p. 2388.
18. SUZUKI, N., OZAKI, M., ETEMAD, S., HEEGER, A. J. și MACDIARMID, A. G., Phys. Rev. Lett., **45**, 1980, p. 1209
19. KAUFMAN, J. H., KAUFER, J. W., HEEGER, A. J., KANER, R. și MACDIARMID, A. G., Phys. Rev., B **25**, 1982, p. 2327.
20. KIVELSON, S., LEE, T. K., LIN-LIU, Y. R., PASCHEL, I. și YU, L., Phys. Rev., B **25**, 1982, p. 4173.
21. BARGMANN, V., Rev. Mod. Phys., **21**, 1949, p. 488.
22. KAY, I. și MOSES, H. E., J. Appl. Phys., **27**, 1956, p. 1503.
23. OKUNO, S. și ONODERA, Y., J. Phys. Soc. Japan, **52**, 1983, p. 3495

Intrat în redacție: 5.II.1984

AUREL BÂLDEA
DAMIAN AXENTE
MIHAI ABRUDEAN
STERIAN LUNGU

Comportarea sitelor moleculare la uscarea aerului cu conținut diferit de umiditate

C.Z.: 661.183.6:66.093.6:628.8

S-a urmărit uscarea aerului pe sită moleculară la diferite înălțimi ale stratului adsorbant, cu aer cu umiditate scăzută (punct de rouă —18°C; —38°C), medie (—4°C) și ridicată (38°C). La uscarea aerului cu umiditate scăzută efectul termic este neglijabil, notabil, la aer cu umiditate medie și foarte important, în cazul aerului cu umiditate ridicată. S-a determinat evoluția temperaturii în timp, pe întreaga înălțime a stratului adsorbant. S-au trasat curbele de umiditate și temperatură ale aerului la ieșirea din strat în timpul regenerării cu aer cald la 260°C și s-au determinat capacitățile dinamice de adsorbție.

The air drying with molecular sieve for different height adsorption beds and for different moistures of the entering air; (—38°C, —18°C), middle (—4°C) and high (38°C) dew point was studied. The water adsorption capacites of the molecular sieve measured in flow condition are reported. The variation of temperature and humidity of air leaving the adsorption bed at 260° C versus time was measured. The thermal effect is important for an entering air of 38°C dew point and negligible for low moisture: —38°C, —18°C dew point.

Была изучена осушка воздуха на молекулярном сите адсорбционных слоях различной высоты, с воздухом низкой влажности (точка росы —18 °C; —38 °C), средней (—4 °C) и высокой (38 °C) влажности. При сушке воздуха низкой влажности термический эффект пренебрегаемый; он существенный у воздуха средней влажности и очень значительный в случае воздуха высокой влажности. Было установлено изменение температуры во времени по всей высоте адсорбционного слоя. Нанесены кривые влагосодержания и температуры воздуха на выходе из слоя во время регенерации горячим воздухом при 260 °C и определялись динамические адсорбционоспособности.

Pentru dimensionarea uscătoarelor cu sită moleculară, trebuie cunoscută capacitatea lor dinamică de adsorbție. Aceasta depinde de condițiile în care se operează: umiditatea aerului la intrare, temperatura de operare, înălțimea stratului de sită moleculară, viteza aerului și umiditatea de ieșire la care se oprește adsorbția. În această lucrare se discută comportarea sitei moleculare 13 X produsă de Uzina de Produse Sodice-Govora.

Partea experimentală

S-a folosit un turn de adsorbție de 1000 mm lungime și 47 mm diametru interior, prevăzut în exterior cu un strat izolant. Instalația prezentată schematic în figura 1 este asemănătoare cu cea descrisă anterior [1]. De-a lungul turnului se măsoară temperatura în 7 puncte. Prin introducerea unor cantități diferite de sită moleculară, se realizează înălțimile dorite ale stratului adsorbant. S-a utilizat sita 13 X Govora, cilindrii de diametru 3 mm, lungime 5—15 mm, cu o densitate în vrac de 0,52 kg/dm³ și sita moleculară 5 Å Grace, sfere de 3 mm diametru, cu densitatea în vrac de 0,77 kg/dm³.

Adsorbția s-a făcut la o viteză liniară a aerului de 0,55 m/s. S-au efectuat determinări de adsorbție cu aer cu punct de rouă scăzut (—18; —38°C), mediu (—4°C) și ridicat (38°C). Umiditatea s-a măsurat la intrare și, respectiv, la ieșire din strat. Punctul de rouă al aerului pentru valorile scăzute și medii s-a fixat prin trecerea unei părți a aerului peste un turn cu sită moleculară și amestecarea aerului uscat rezultat cu aer umed, în proporția adecvată pentru obținerea punctului de rouă dorit, la debitul necesar. Aerul saturat la 38°C s-a obținut prin vaporizarea cantității de apă necesară în curentul de aer. Apa este debitată de o pompă dozatoare într-un evaporator peste umplutură inertă, iar vaporii rezultați sînt antrenați de o

Dr. chim. AUREL BÂLDEA, dr. chim. DAMIAN AXENTE și dr. ing. MIHAI ABRUDEAN, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară — Cluj-Napoca.
Dr. ing. STERIAN LUNGU, Institutul pentru Reactori Nucleari Energetici — București.

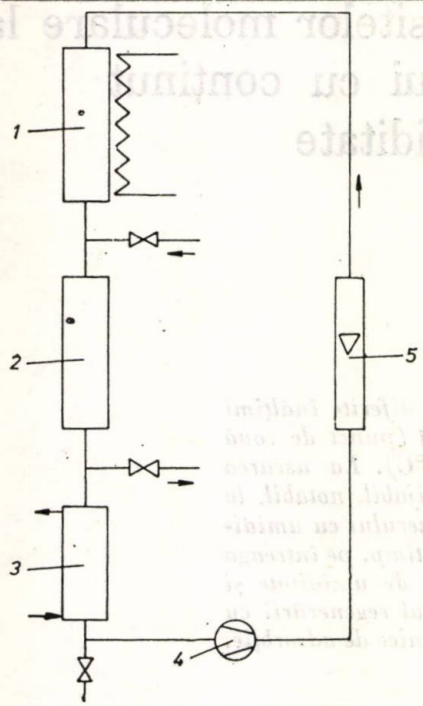
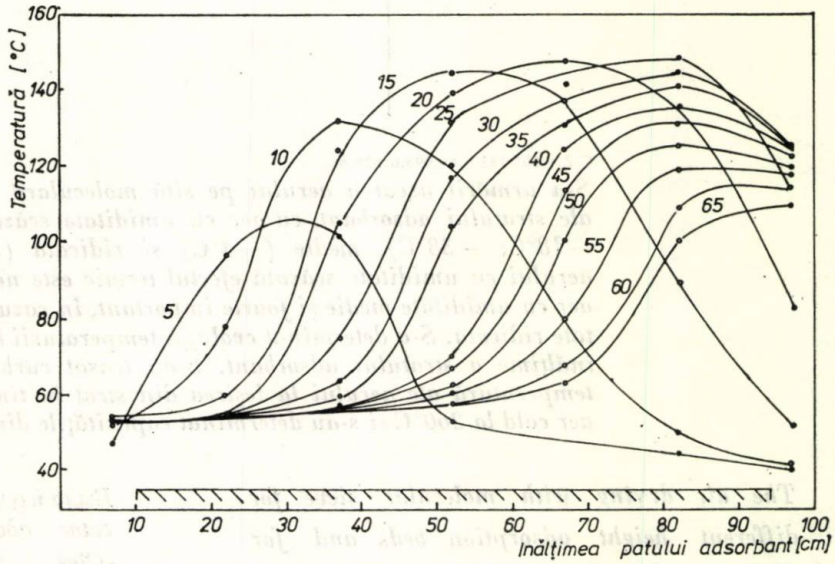


Fig. 1. Schema instalației experimentale:
1 — încălzitor electric; 2 — turn de adsorbție; 3 — condensator; 4 — compresor; 5 — debitmetru.

Fig. 2. Evoluția temperaturii la adsorbția aerului cu punct de rouă ridicat, în funcție de înălțimea stratului și timpul de la începutul adsorbției (pe fiecare curbă s-a notat timpul la care s-a făcut determinarea iar haşurat s-a reprezentat înălțimea stratului).



parte din aer, astfel ca temperatura gazului după amestecare să fie de 50°C.

Adsorbția s-a oprit atunci cînd punctul de rouă a crescut la −35°C pentru intrare de −18°C; −50°C pentru o intrare cu punct de rouă de −38°C; −8°C pentru intrare de −4 și 32°C pentru intrare de 38°C.

Regenerarea stratului adsorbant s-a realizat în circuit închis, (fig. 1), cu aer încălzit la 260°C, cu o viteză liniară de 0,13 m/s, condensînd apa în condensatorul 3 figura 1. Încălzirea s-a oprit atunci cînd temperatura aerului la ieșirea din stratul adsorbant a atins 175°C. Din cantitatea de apă condensată într-un interval de timp (15 min.) și temperatura aerului care părăsește schimbătorul de căldură, s-a calculat punctul de rouă al aerului ce părăsește turnul în timpul regenerării.

Cantitatea totală de apă colectată și cea de sită moleculară uscată s-au utilizat la calcularea capacității dinamice de adsorbție.

Conținutul mediu de apă din sita moleculară după regenerare, apa remanentă, s-a determinat gravimetric prin încălzirea unei probe de circa 2 g sită la 280−300°C în vid (10^{-3} mm Hg) timp de 5 h.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sînt prezentate comparativ capacitățile dinamice de adsorbție obținute în condițiile de uscare avansată a aerului pentru diferite înălțimi ale stratului adsorbant. Pentru comparație, s-au inclus în tabel valorile obținute pentru sita moleculară 5 A Grace în aceleași condiții. În cazul adsorbției la puncte de rouă scăzute și medii, se stabilește un regim staționar în care punctul de rouă la ieșire este sub −60°C.

Tabelul 1

CAPACITATEA DINAMICĂ DE ADSORBȚIE A VAPORILOR DE APĂ ÎN CONDIȚII DE USCARE AVANSATĂ A AERULUI

Înălțime strat, cm	Punct de rouă intrare, °C	Punct de rouă străpungere, °C	Temperatură intrare, °C	Capacitate de adsorbție, %	
				13 X Govora	5A Grace
84	−18	−35	49	17,90	15,20
56	−18	−35	49	16,40	13,44
46	−38	−50	46	13,60	10,80
23	−34	−50	34	10,70	10,80

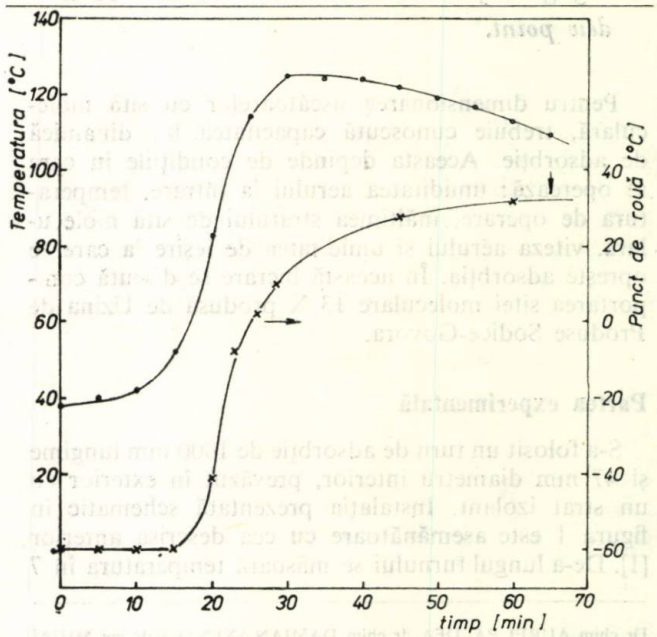


Fig. 3. Evoluția temperaturii și punctului de rouă al aerului la ieșirea din stratul adsorbant (84 cm).

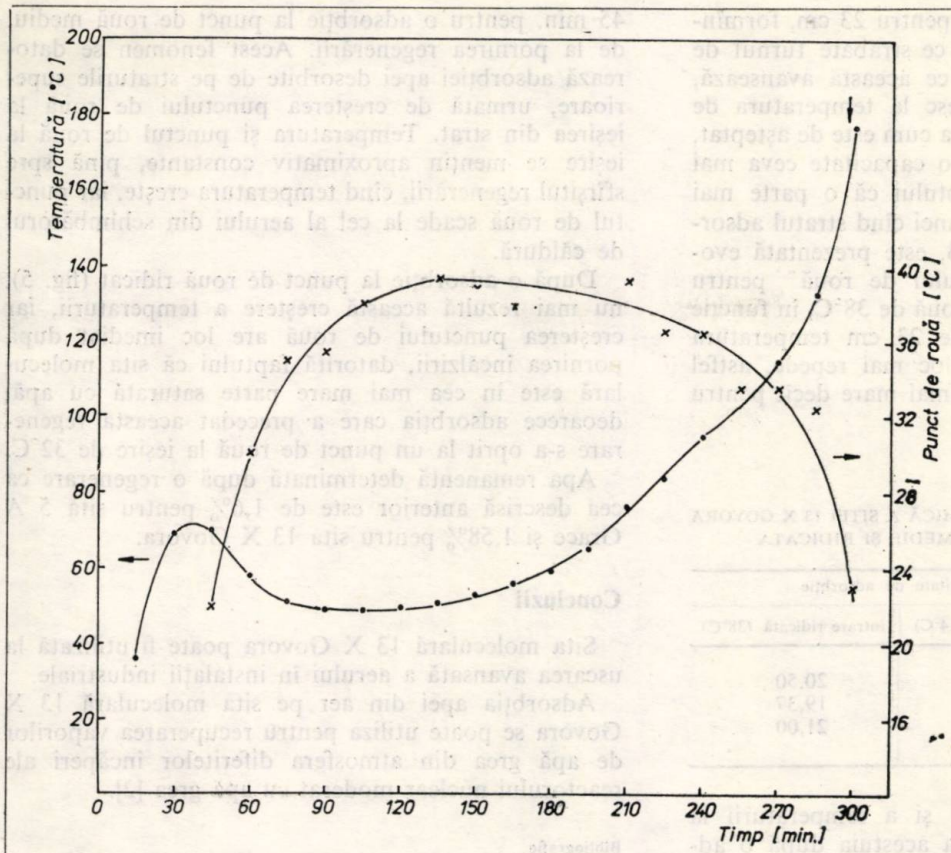


Fig. 4. Variația punctului de rouă și a temperaturii la ieșirea din strat în timpul regenerării după o adsorbție la punct de rouă mediu (strat 84 cm).

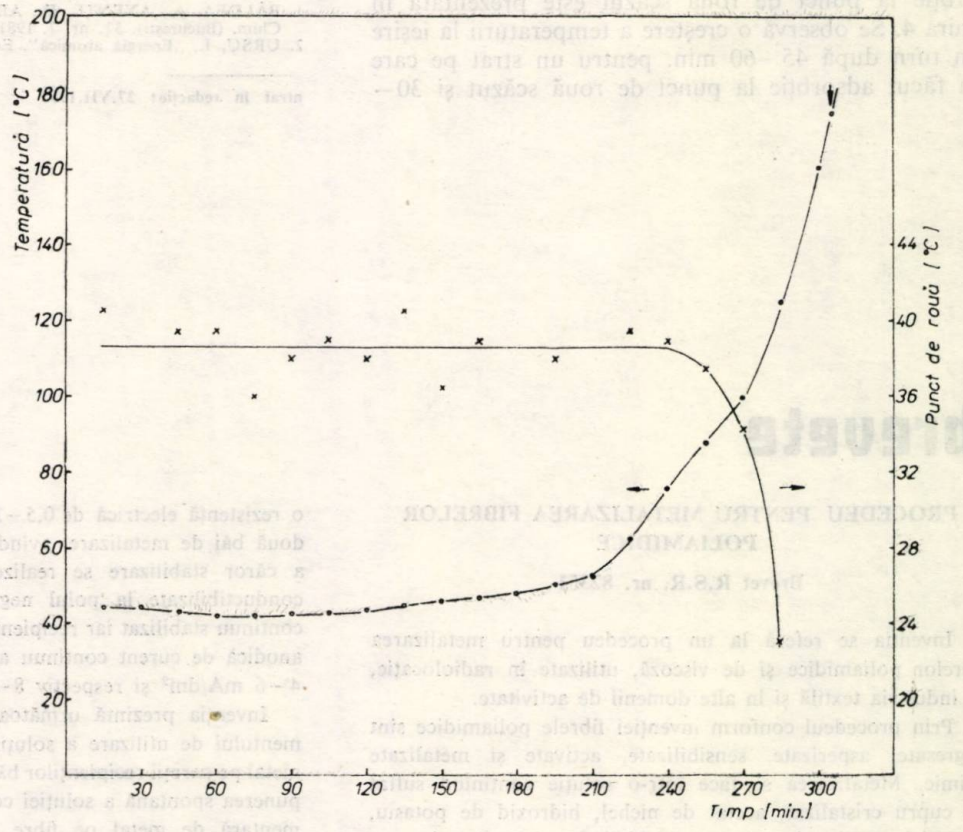


Fig. 5. Variația punctului de rouă și a temperaturii la ieșirea din strat în timpul regenerării după o adsorbție la punct de rouă ridicat (strat 84 cm).

Efectele termice datorate căldurii de adsorbție sînt mici la adsorbție de aer cu punct de rouă scăzut, aproximativ 2°C pentru aer cu punct de rouă la intrare de −18°C și de 6°C pentru aer cu punct de rouă la intrare de −4°C. Acestea sînt foarte importante în cazul adsorbției la puncte de rouă ridicate. Pentru o temperatură de intrare de 50°C, temperatura stratului crește la aproape 150°C pentru stratu-

rile de 84 şi 56 cm şi la 120°C pentru 23 cm, formîndu-se o undă de temperatură ce străbate turnul de adsorbţie (fig. 2). Pe măsură ce aceasta avansează, straturile din urma ei se răcesc la temperatura de intrare, saturîndu-se cu apă. Aşa cum este de aşteptat, stratul mai scurt (56 cm) are o capacitate ceva mai mică, (tabelul 2), datorită faptului că o parte mai mare din turn rămîne caldă atunci cînd stratul adsorbant este străpuns. În figura 3, este prezentată evoluţia temperaturii şi a punctului de rouă pentru adsorbţia aerului cu punct de rouă de 38°C, în funcţie de timp. În cazul stratului de 23 cm temperatura creşte mai puţin, răcirea are loc mai repede, astfel că se obţine o capacitate ceva mai mare decît pentru straturile de 56 şi 84 cm.

Tabelul 2

CAPACITATEA DE ADSORBŢIE DINAMICĂ A SITEI 13 X GOVORA LA INTRĂRI CU UMIDITATE MEDIE ŞI RIDICATĂ

Înălţime strat, cm	Capacitate de adsorbţie	
	intrare medie (—4°C)	intrare ridicată (38°C)
84	19,32	20,50
56	18,63	19,37
23	15,88	21,00

Variaţia punctului de rouă şi a temperaturii la ieşirea din strat la regenerarea acestuia după o adsorbţie la punct de rouă scăzut este prezentată în figura 4. Se observă o creştere a temperaturii la ieşire din turn după 45—60 min. pentru un strat pe care s-a făcut adsorbţie la punct de rouă scăzut şi 30—45 min. pentru o adsorbţie la punct de rouă mediu, de la pornirea regenerării. Acest fenomen se datorează adsorbţiei apei desorbite de pe straturile superioare, urmată de creşterea punctului de rouă la ieşirea din strat. Temperatura şi punctul de rouă la ieşire se menţin aproximativ constante, pînă spre sfîrşitul regenerării, cînd temperatura creşte, iar punctul de rouă scade la cel al aerului din schimbătorul de căldură.

După o adsorbţie la punct de rouă ridicat (fig. 5), nu mai rezultă această creştere a temperaturii, iar creşterea punctului de rouă are loc imediat după pornirea încălzirii, datorită faptului că sita moleculară este în cea mai mare parte saturată cu apă, deoarece adsorbţia care a precedat această regenerare s-a oprit la un punct de rouă la ieşire de 32°C.

Apa remanentă determinată după o regenerare ca cea descrisă anterior este de 1,6% pentru sita 5 A Grace şi 1,58% pentru sita 13 X Govora.

Concluzii

Sita moleculară 13 X Govora poate fi utilizată la uscarea avansată a aerului în instalaţii industriale.

Adsorbţia apei din aer pe sita moleculară 13 X Govora se poate utiliza pentru recuperarea vaporilor de apă grea din atmosfera diferitelor încăperi ale reactorului nuclear moderat cu apă grea [2].

Bibliografie

1. BÂLDEA, A., AXENTE, D., ABRUDEAN, M. şi LEUCĂ, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **32**, nr. 7, 1981, p. 645.
2. URSU, I., „Energia atomică", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1973, p. 306.

ntrat în redacţie: 27.VII.1983

brevete

PROCEDEU PENTRU METALIZAREA FIBRELOR POLIAMIDICE

Brevet R.S.R. nr. 82351

Invenţia se referă la un procedeu pentru metalizarea fibrelor poliamidice şi de viscoză, utilizate în radiolocaţie, în industria textilă şi în alte domenii de activitate.

Prin procedeul conform invenţiei fibrele poliamidice sînt degresate, asperizate, sensibilizate, activate şi metalizate chimic. Metalizarea se face într-o soluţie conţinînd sulfat de cupru cristalizat, acetat de nichel, hidroxid de potasiu, tartat de sodiu şi potasiu, aldehidă formică. Soluţia este stabilizată prin trecerea în timpul metalizării chimice a unui curent alternativ cu densitate de 10—20 mA/dm², conectîndu-se pereţii băii în care are loc metalizarea la o sursă de curent alternativ. Anodul este constituit din acelaşi metal cu cel care se depune chimic. Fibrele poliamidice metalizate avînd o rezistenţă electrică de 0,5—3 kΩ/cm se trec succesiv prin două băi de metalizare, avînd aceeaşi compoziţie cu prima, a căror stabilizare se realizează prin conectarea fibrelor conductibilizate la polul negativ al unei surse de curent continuu stabilizat iar recipientele la polul pozitiv. Densitatea anodică de curent continuu aplicată celor două băi este de 4—6 mA/dm² şi respectiv 8—10 mA/dm².

Invenţia prezintă următoarele avantaje: mărirea randamentului de utilizare a soluţiilor prin evitarea depunerii de metal pe pereţii recipienţilor băilor, depuneri ce duc la descompunerea spontană a soluţiei concomitent cu depunerea suplimentară de metal pe fibre.

Dosar nr. 104283
Data în registrării: 13.05.1981
Data publicării: 30.08.1983

Int. Cl²: C 25 D 5/5411
C 23 C 3/001
D 06 M 11/00

Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

ROMULUS-IOAN FILIP
VIORICA FILIP
CONSTANTIN CALISTRU

Modelarea macrocinetică a procesului industrial de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur

I. Modelarea procesului anodic

C.Z.: 62.:357.12.001.57: 661.42

Lucrarea urmărește aplicarea metodologiei de studiu al proceselor chimice industriale la studiul proceselor electrochimice, concretizîndu-se în studiul procesului de electroliză a soluțiilor apoase de clorură de sodiu prin procedeul cu catod de mercur. Se stabilesc procesele elementare de transformare principale și secundare, ecuația caracteristică a procesului global. Pe baza structurii procesului anodic, s-a efectuat modelarea macrocinetică și matematică a procesului, iar ecuațiile matematice ale modelelor sînt verificate de datele obținute în cadrul unor cercetări pe un model de laborator al reactorului de electroliză. Metodologia de studiu al proceselor chimice industriale poate fi aplicată și la procesele electrochimice.

The paper deals with the application of the methodology of studying commercial chemical processes to the investigation of electrochemical processes and particularly to the study of the electrolysis of sodium chloride solutions by means of mercury catode. The elementary processes of main and secondary conversion are established as well as the equation characteristic of the overall process. On the basis of the anodic process the macrokinetic mathematical modelling of the process was performed and the mathematical equations of the models are checked by the data obtained during the investigations on a lab model electrolysis reactor. The methodology of studying industrial chemical processes can be appliced to electrochemical processes, too.

Работа представляет собой приложение методологии исследования промышленных химических процессов к процессу электролиза водных растворов хлористогонатрия с ртутным катодом. Устанавливаются основные и побочные элементарные процессы превращения, характеристическое уравнение общего процесса. На основе структуры анодного процесса осуществлялось макрокинетическое и математическое моделирование процесса, а математические уравнения моделой проверялись с помощью данных, полученных при исследовании лабораторной модели реактора электролиза. Вытекает, что методология промышленных химических процессов может применяться и для электрохимических процессов.

Conducerea tehnologică și operarea instalațiilor industriale în condițiile creșterii eficienței economice impun elaborarea unor metode și tehnici rapide de analiză a procesului, care să permită luarea deciziilor necesare reglării parametrilor tehnologici de lucru la valori optime. În acest cadru, un loc important îl ocupă modelarea proceselor chimice, care include examinarea și analiza structurală a procesului, exprimarea matematică a sistemului și evaluarea teoretică sau experimentală a coeficienților modelului. Pe această linie se înscrie o serie de lucrări care tratează metodologia de studiu al proceselor industriale, modul de aplicare a acesteia la studiul proceselor chimice și la modelarea reactoarelor [1—5].

Sistemele electrochimice prezintă unele particularități față de sistemele chimice, de care trebuie să se ține cont în metodologia generală de studiu al procesului global și al proceselor componente. Sistemele electrochimice sînt sisteme polifazice, în care procesul principal de transformare este reacția electrochimică care se desfășoară la suprafața de separare electrolit-electrod [6, 7].

Procesul industrial de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu se desfășoară într-un reactor, în care se pun în contact patru faze: o fază solidă — anodul —, două faze lichide — soluția de clorură de sodiu și catodul de mercur — și o fază gazoasă — clorul format pe anod. Sistemul electrochimic poate fi redat sub forma $[GRAFIT]^{\|}_{[S]}$ $[NaCl + H_2O]^{\|}_{[L]}$ $[Hg]_{[L]}$. În acest sistem au loc procese de transformare și transfer de masă. Procesele de transformare au loc la interfața fazelor $[GRAFIT]^{\|}_{[S]}$ $[NaCl + H_2O]_{[L]}$ și $[Hg]^{\|}_{[L]}$ $[NaCl + H_2O]_{[L]}$ și constau din procesul anodic și procesul catodic.

Dr. ing. ROMULUS-IOAN FILIP, dr. ing. VIORICA FILIP și prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU. Institutul Politehnic—Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Procesul anodic în electroliza soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu a fost studiat atît pe anozi din grafit, cît și pe anozi metalici acoperiți cu oxizi ai metalelor din grupa platinei. Cinetica procesului anodic s-a studiat pe diverse tipuri de anozi, căutîndu-se să se coreleze supratensiunea cu viteza, concentrația, temperatura și *p*H-ul soluției de clorură de sodiu și cu densitatea de curent, stabilindu-se și stadiile succesive de formare și degajare a clorului [8—14].

Lucrarea de față urmărește aplicarea metodologiei de studiu al proceselor chimice anorganice la studiul proceselor electrochimice, concretizîndu-se în studiul procesului de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu prin procedeul cu catod lichid. Se stabilesc procesele elementare (principale și secundare) de transformare care au loc, ecuația caracteristică a procesului global de electroliză și structurile proceselor componente și ale procesului global. Pe baza structurii procesului anodic, se efectuează modelarea macrocinetică și matematică a procesului, iar ecuațiile matematice ale modelelor se verifică cu ajutorul datelor obținute în cadrul unor cercetări pe un model de laborator al reactorului de electroliză.

I. Mecanismul macrocinetic al procesului de electroliză

Procesul global de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu este constituit din procesul catodic de formare a amalgamului de sodiu și procesul anodic de formare a clorului.

Procesul catodic este alcătuit din următoarele procese elementare de transformare principale:

$$Na^+ [] L_1 \rightarrow Na^+ (ads) \quad (1)$$

$$Na^+ (ads) + e \rightarrow Na (ads) \quad (2)$$

$$Na (ads) \rightarrow Na [] L_2 \quad (3)$$

încadrîndu-se în procesele tip adsorbție-reacție electrochimică-dizolvare și din următoarele procese elementare de transformare secundare:

$$H^+ [] L_1 \rightarrow H^+ (ads) \quad (4)$$

$$H^+ (ads) + e \rightarrow H (ads) \quad (5)$$

$$H (ads) + H (ads) \rightarrow H_2 (ads) \quad (6)$$

$$H_2 (ads) \rightarrow H_2 [] g \quad (7)$$

$$Na [] L_2 \rightarrow Na [] L_1 \quad (8)$$

$$Na [] L_1 + H_2O [] L_1 \rightarrow NaOH [] L_1 + 1/2\ H_2 [] g \quad (9)$$

Procesul anodic este alcătuit din următoarele procese elementare de transformare principale:

$$Cl^- [] L_1 \rightarrow Cl^- (ads) \quad (10)$$

$$Cl^- (ads) \rightarrow Cl (ads) + e \quad (11)$$

$$Cl (ads) + Cl (ads) \rightarrow Cl_2 (ads) \quad (12)$$

$$Cl_2 (ads) \rightarrow Cl_2 [] g \quad (13)$$

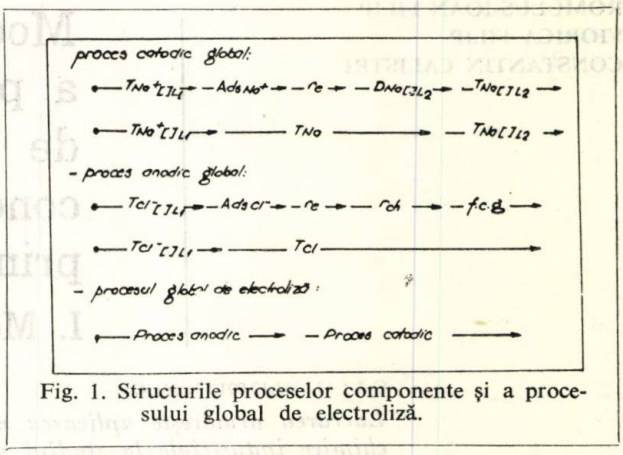


Fig. 1. Structurile proceselor componente și a procesului global de electroliză.

încadrîndu-se în procesul tip adsorbție-reacție electrochimică-desorbție și din următoarele procese elementare de transformare secundare:

$$OH^- [] L_1 \rightarrow OH^- (ads) \quad (14)$$

$$OH^- (ads) \rightarrow OH (ads) + e \quad (15)$$

$$OH (ads) + OH (ads) \rightarrow H_2O [] L_1 + 1/2O_2 [] g \quad (16)$$

$$Cl_2 (ads) \rightarrow Cl_2 [] L_1 \quad (17)$$

$$H_2O [] L_1 \rightarrow H_2O [] g \quad (18)$$

Operarea tehnologică a instalațiilor industriale de electroliză urmărește crearea condițiilor pentru desfășurarea proceselor elementare de transformare principale, care pot fi scrise sub forma:

$$Na^+ [] L_1 + e \rightarrow Na [] L_2 - \text{proces catodic global} \quad (19)$$

$$Cl^- [] L_1 \rightarrow 1/2\ Cl_2 [] g + e - \text{proces anodic global} \quad (20)$$

Luînd în considerare aceste procese globale și procesul elementar de transformare de fază 1.18, procesul global de electroliză poate fi redat de următoarea ecuație caracteristică:

$$[NaCl + H_2O] L_1 + [ANOD]_s + [CATOD] L \rightarrow [NaCl + H_2O] L_1 + [Na + Hg] L_2 + [Cl_2 + H_2O] g + [ANOD]_s \quad (21)$$

și cu structurile proceselor componente și a procesului global reprezentate în figura 1.

II. Modelarea procesului anodic

1. *Modelarea macrocinetică și matematică a procesului anodic*

Modelarea macrocinetică a procesului anodic urmărește să stabilească, plecînd de la structura procesului anodic, modelele macrocinetice posibile de desfășurare a procesului, pe baza cărora să se poată trece la modelarea matematică. Elaborarea modelelor macrocinetice s-a făcut pe baza proceselor elementare de transformare (10) (13) a ecuației caracteristice (20) și a structurii procesului reprezentată în figura 1.

Modelarea matematică se efectuează pe baza modelelor macrocinetice, urmărindu-se stabilirea unor relații care permit descrierea, respectiv cercetarea procesului. Se consideră că modelul matematic general are forma:

$$\frac{dn_{Cl^-}}{\tau\, d\tau} = -\frac{i}{2F} = -(-r^*) \quad (22)$$

în care $(-r^*)$ reprezintă modelul macrocinetic.

Pentru modelarea macrocinetică se consideră schema simplificată a procesului anodic global, formată din procesul de transfer al ionului de Cl^- din volumul fazei [NaCl + H_2O] L_1 la interfața electrolit-electrod și procesul de transformare care se desfășoară pe suprafața electrodului. Se pot stabili modele macrocinetice simple și combinate.

a. *Modele macrocinetice și matematice simple*

Modelele macrocinetice simple se stabilesc pentru procesul de transfer și procesul de transformare.

Procesul de transfer al ionului Cl^- din volumul fazei [NaCl + H_2O] L_1 la interfața de reacție se realizează, după cum se știe, prin migrare și difuziune. Ecuația fluxului de ioni poate fi dată sub formă:

$$i_{Tf} = \frac{N^-}{2F} i + K_{Tf}(C^v - c^s) \tag{23}$$

care cuprinde ionii aduși la suprafața de reacție prin migrare și prin difuziune. Ecuația poate fi adusă la forma:

$$i_{Tf} = K(C^v - C^s) \tag{24}$$

în care:

K este constantă;
C^v — concentrația ionilor de clor în volumul soluției;
C^s — concentrația ionilor de clor aduși prin transfer la suprafața de reacție.

Ecuația (24) este ecuația modelului macrocinetic de transfer.

Procesul de electrod fiind determinat numai de viteza procesului de transfer, potențialul de electrod va fi determinat de compoziția soluției la suprafața de reacție, conform relației:

$$e_a = e_0 - \frac{RT}{ZF} \lg C^s \tag{25}$$

Substituind valoarea C^s din ecuația (24) în (25) se obține:

$$e_a = e_0 - \frac{RT}{ZF} \lg \left(C^v - \frac{1}{K} i_{Tf} \right) \tag{26}$$

care, după efectuarea calculelor, poate fi adusă la forma:

$$e_a = A - B \lg C^v + C \lg i \tag{27}$$

în care A, B, C, sînt constante.

Ecuația (27) reprezintă ecuația modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic de transfer.

Procesul de transformare care se desfășoară pe suprafața electrodului poate fi redat prin ecuația cinetică a reacției electrochimice directe, de cedare de electroni de către ionii de clor, și inverse, de ionizare a clorului format. Considerînd aceste reacții de ordinul 1, se poate scrie:

$$i_{Tr} = K_1 C^s - K_2 C^s_{Cl} \tag{28}$$

sau, neglijînd reacția de ionizare:

$$i_{Tr} = K_1 C^s \tag{29}$$

Aceeași relație se poate obține dacă reacția electrochimică se consideră reacție de ordinul 1.

Ecuația (29) redă modelul macrocinetic de transformare.

În cazul proceselor electrochimice, constanta K_1 este legată de energia de activare printr-o relație de forma:

$$K_1 = K_0 e^{-W/RT} \tag{30}$$

iar energia de activare W poate fi scrisă sub forma:

$$W = W_0 + \alpha F(e_a - \psi) \tag{31}$$

Procesul de transformare, desfășurîndu-se cu viteză mică față de procesul de transfer, se poate considera că valoarea concentrației ionilor de Cl^- la suprafața de reacție este egală cu concentrația în volumul soluției, $C^s = C^v$ și, deci, relația (29) poate fi scrisă:

$$i_{Tr} = K_1 C^v \tag{32}$$

Înlocuind expresia pentru K_1 se obține:

$$i_{Tr} = K_0 e^{-\frac{W_0 + \alpha F(e_a - \psi)}{RT}} C^v \tag{33}$$

care, pentru cazul cînd diferența de potențial în stratul de difuziune $\psi = 0$, la T = constant și prin logaritmare, poate fi adusă la forma:

$$e_a = A - B \lg C^v + C \lg i \tag{34}$$

Ecuația (34) este ecuația modelului matematic bazat pe model macrocinetic de transformare.

b. *Model macrocinetic și matematic combinat*

În cazul în care procesul de transfer și cel de transformare se desfășoară cu viteze egale sau apropiate, bilanțul ionilor transportați la suprafața de reacție și al celor consumați prin reacția electrochimică va fi:

$$K(C^v - C^s) = K_1 C^s \tag{35}$$

Din această relație se determină expresia pentru concentrația ionilor de Cl^- la suprafață:

$$C^s = \frac{K}{K_1 + K} C^v \tag{36}$$

Prin înlocuirea expresiei pentru C^s în relația (29) se obține:

$$i = \frac{K}{K_1 + K} K_1 C^v = \frac{1}{\frac{1}{K} + \frac{1}{K_1}} C^v. \tag{37}$$

Relația (37) este ecuația modelului macrocinetic combinat. Expresia poate fi adusă la forma:

$$i = K_2 C^v \tag{38}$$

în care:

$$K_2 = \frac{1}{\frac{1}{K} + \frac{1}{K_1}}$$

Considerînd:

$$K_2 = K_0 e_a^{-W/RT}$$

și aplicînd metodologia de la modelul macrocinetic, de transformare, se ajunge la relația:

$$e_a = e_0 - B \lg C^v + C \lg i \tag{39}$$

care este relația modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic combinat.

2. *Date experimentale*

Concretizarea ecuațiilor modelelor matematice ale procesului anodic se efectuează pe baza datelor obținute în urma unor cercetări efectuate pe un model de laborator al reactorului industrial de electroliză. În acest scop, s-a conceput și executat o instalație experimentală care să asigure reproducerea procesului de electroliză și care să dea posibilitatea determinării valorii mărimilor care intră în ecuațiile modelelor matematice. Pentru a se putea observa desfășurarea proceselor, precum și montarea corectă a dispozitivelor de măsură a potențialului anodic, reactorul s-a construit din material plastic transparent, cu partea inferioară, pe care se formează filmul catodic de mercur, din oțel cu profil patrat de $10\times\times10\times100$ mm și anodul din grafit cu dimensiunile de $2\times50\times100$ mm, asigurînd o suprafață anodică de 1 cm^2. Schema instalației este dată în figura 2.

a. *Obținerea datelor experimentale*

Instalația de laborator permite funcționarea reactorului de electroliză la parametri constanți timp de minimum 5 ore. Pentru obținerea datelor experimentale, s-a utilizat soluție de clorură de sodiu cu concentrațiile de 270, 290, 310 g NaCl/l, cu un conținut de impurități de maximum 10 p.p.m. Ca^{2+}, 1 p.p.m. Mg^{2+}, cu pH = 2,5, la temperatura de 25 și 55°C. Potențialul anodic s-a măsurat cu voltmetrul digital multimer model 4305/N. USA pentru densitățile de curent cuprinse între 1 și 6 kA/m^2. Valorile medii obținute pentru diverse concentrații și temperaturi ale soluției de clorură de sodiu sînt reprezentate în figurile 3 și 4.

b. *Prelucrarea și interpretarea datelor experimentale*

Relațiile care redau modelele matematice corelează potențialul anodic de concentrația soluției de clorură de sodiu și de densitatea de curent, sub forma unor funcții logaritmice. Datele experimentale se prelucrează în coordonate specifice modelului, astfel încît dependența considerată să fie redată printr-o dreaptă sau segmente de dreaptă. Plasarea valorilor pe o dreaptă arată că procesul se desfășoară după un singur model. Apariția segmentelor de dreaptă pune în evidență schimbarea mecanismului de desfășurare a procesului.

În cazul procesului studiat, s-au trasat diagramele e_a — lg i pentru diverse concentrații ale soluției de clorură de sodiu, la temperatura de 25°C (fig. 5) și 55°C (fig. 6). Din cele două figuri se constată posibilitatea desfășurării procesului anodic după două modele macrocinetice, la temperatura de 25°C

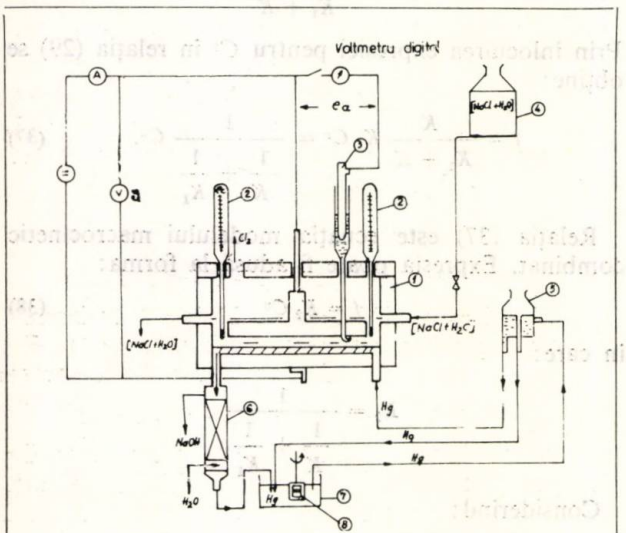


Fig. 2. Schema instalației experimentale:
A — ampermetru; *1* — celulă de electroliză; *2* — termometru; *3* — electrod de calomel; *4* — vas nivel soluție NaCl; *5* — vas nivel constant mercur; *6* — dezamatgamator; 7 — rezorvor pentru mercur; *8* — pompă pentru mercur; *9* — voltmetru.

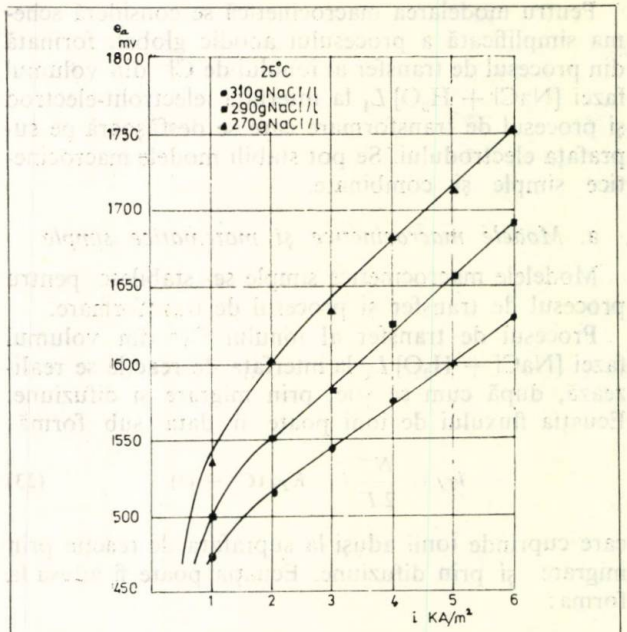


Fig. 3. Valorile medii ale potențialului anodic în funcție de densitatea de curent, la temperatura de 25°C.

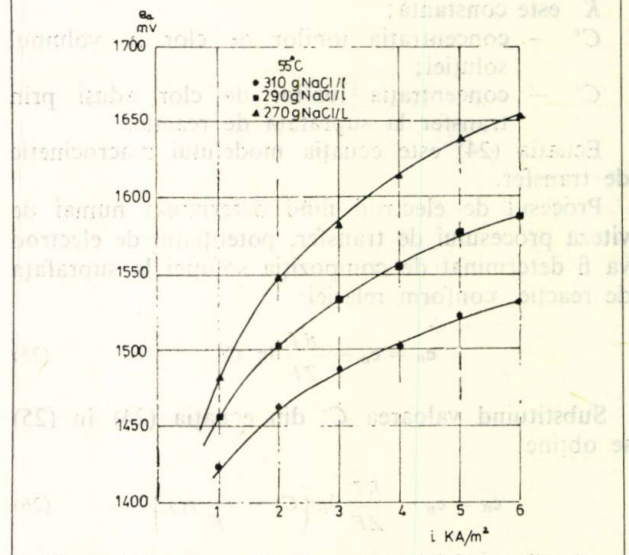


Fig. 4. Valorile medii ale potențialului anodic în funcție de densitatea de curent, la temperatura de 55°C.

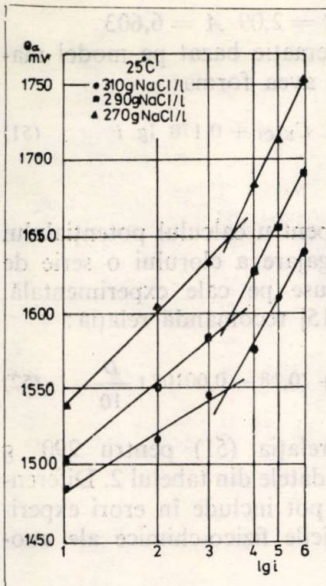


Fig. 5. Diagrama e_a — lg i, la temperatura de 25°C.

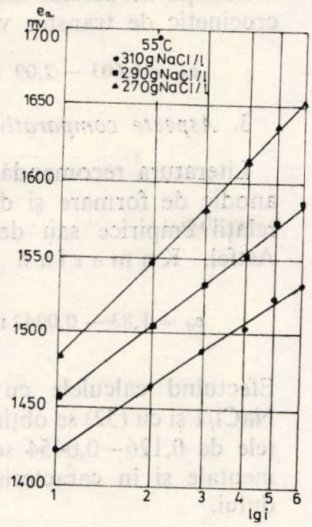


Fig. 6. Diagrama e_a — lg i, la temperatura de 55°C.

şi după un singur model macrocinetic, la temperatura de 55°C. Apariţia a două segmente de dreaptă la temperatura de 25°C presupune că pînă la 3 kA/m² procesul se desfăşoară după un model macrocinetic, iar peste 3 kA/m², după alt model macrocinetic. Dacă se calculează panta dreptelor sub forma $\Delta e_a/\Delta \lg i$ (tabelul 1), se constată că la temperatura de 25°C pînă la 3 kA/m² valorile pantelor sînt apropiate de valorile pantelor pentru temperatura de 55°C, la densităţi de curent de 1—6 kA/m². Peste 4 kA/m² valorile pantelor sînt aproape duble faţă de valorile pînă la 3 kA/m².

La densităţi mici de curent, pentru soluţii concentrate în clorură de sodiu, la temperatura de 25°C, se poate considera că procesul de transfer al ionilor din volumul soluţiei la suprafaţa de contact satisface necesarul de ioni pentru procesul de transformare şi, deci, nu influenţează procesul global. Cu creşterea densităţii de curent, precum şi cu scăderea concentraţiei soluţiei, procesul de transfer devine deficitar, influenţînd desfăşurarea procesului global împreună cu procesul de transformare. Acest aspect se constată din valoarea pantelor (tabelul 1). La densităţi de

Tabelul 1

VALOAREA PANTELOR $\Delta e_a/\Delta \lg i$ PENTRU DIVERSE CONCENTRAŢII ALE SOLUŢIEI DE CLORURĂ DE SODIU

t, °C / C_{NaCl}	e_a	Δe_a	i	lg i	$\Delta \lg i$	$\Delta ea/\Delta \lg i$
25°C	1475	70	1	0	0,47712	146,7
	1545		3	0,47712		
310	1575	54	4	0,60206	0,17609	306,6
	1629		6	0,77815		
	1503	81	1	0	0,47712	169,8
	1584		3	0,47712		
290	1627	64	4	0,60206	0,17609	363,5
	1691		6	0,77815		
	1536	97	1	0	0,47710	203,3
	1633		3	0,47712		
	1682	71	4	0,60206	0,17609	403,2
	1753		6	0,77815		
55°C	1423	109	1	0	0,77815	140,1
310	1532		6	0,77815		
	1457	130	1	0	0,77815	167,1
290	1587		6	0,77815		
	1482	170	1	0	0,77815	218,5
270	1652		6	0,77815		

curent de pînă la 3 kA/m², valoarea pantei pentru concentrația de 310 g NaCl/l este de 146,7 și crește la 203,3 pentru 270 g NaCl/l, iar la densități de curent de 4—6 kA/m², panta are valoarea de 306,6, la 310 g NaCl/l, și crește la 403,2, pentru 270 g NaCl/l. Creșterea aproape dublă a valorii pantelor indică modificarea domeniilor de desfășurare a procesului. Pînă la 3 kA/m², procesul anodic se desfășoară după modelul macrocinetic de transformare, iar între 4 și 6 kA/m², se desfășoară după modelul macrocinetic combinat.

Pentru temperatura de 55°C, procesul anodic se desfășoară numai după un singur model macrocinetic. Valorile pantelor sînt de același ordin de mărime (140—218,5) cu valorile pentru 3 kA/m², la 25°C. Acest aspect permite să se încadreze procesul în domeniul proceselor de transformare, deci procesul anodic global se va desfășura după modelul macrocinetic de transformare.

c. *Concretizarea ecuațiilor modelelor matematice*

Stabilirea ecuațiilor concrete ale modelelor matematice se realizează utilizînd ecuațiile (34) și (39), precum și datele experimentale care au stat la baza construirii figurilor 3 și 4.

În condițiile desfășurării procesului de electroliză la temperatura de 25°C, procesul anodic se poate desfășura după modelul macrocinetic de transformare sau combinat. Pînă la densitatea de curent de 3 kA, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic de transformare redat de ecuația (34). Constantele A, B și C se stabilesc, utilizînd datele experimentale, cu ecuațiile:

$$1{,}503 = A - B \lg 290 + C \lg 1 \quad (40)$$

$$1{,}584 = A - B \lg 290 + C \lg 3 \quad (41)$$

$$1{,}633 = A - B \lg 270 + C \lg 3 \quad (42)$$

Rezultă $C = 0{,}170$; $B = 1{,}575$; $A = 5{,}381$

Ecuația modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic de transformare va fi:

$$e_a = 5{,}381 - 1{,}575 \lg C_{NaCl} + 0{,}170 \lg i \quad (43)$$

În condițiile desfășurării procesului anodic la densități de curent de 4—6 kA/m² și la temperatura de 25°C, procesul se desfășoară după modelul macrocinetic combinat (39), care se concretizează astfel:

$$1{,}627 = A - B \lg 290 + C \lg 4 \quad (44)$$

$$1{,}691 = A - B \lg 290 + C \lg 6 \quad (45)$$

$$1{,}753 = A - B \lg 270 + C \lg 6 \quad (46)$$

Rezultă: $C = 0{,}363$; $B = 2{,}058$; $A = 6{,}4765$

Ecuația modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic combinat va fi:

$$e_a = 6{,}4765 - 2{,}058 \lg C_{NaCl} + 0{,}363 \lg i \quad (47)$$

Pentru temperatura de 55°C, pînă la densitatea de curent de 6 kA/m², procesul anodic se desfășoară după modelul macrocinetic de transformare. Ecuația modelului matematic poate fi stabilită cu relațiile:

$$1{,}457 = A - B \lg 290 + C \lg 1 \quad (48)$$

$$1{,}587 = A - B \lg 290 + C \lg 6 \quad (49)$$

$$1{,}652 = A - B \lg 270 + C \lg 6 \quad (50)$$

Rezultă: $C = 0{,}170$; $B = 2{,}09$ $A = 6{,}603$

Ecuația modelului matematic bazat pe model macrocinetic de transfer va avea forma:

$$e_a = 6{,}603 - 2{,}09 \lg C_{NaCl} + 0{,}170 \lg i \quad (51)$$

3. *Aspecte comparative*

Literatura recomandă pentru calculul potențialului anodic de formare și degajare a clorului o serie de relații empirice sau deduse pe cale experimentală. Astfel, K a m a r i a n [15] recomandă relația:

$$e_a = 1{,}83 - 0{,}0047\,t + (0{,}18 - 0{,}00107\,t\,\frac{D}{10} \quad (52)$$

Efectuînd calculele cu relația (51) pentru 290 g NaCl/l și cu (52) se obțin datele din tabelul 2. Diferențele de 0,126—0,0454 se pot include în erori experimentale și în caracteristicile fizico-chimice ale anodului.

Tabelul 2

VALORILE POTENȚIALULUI ANODIC CALCULATE CU RELAȚIILE (51) ȘI (52) — VALORI COMPARATIVE

e_a / i	1	2	3	4	5	6
e_a, (51)	1,457	1,508	1,538	1,559	1,575	1,589
e_a, (52)	1,583	1,595	1,607	1,619	1,632	1,644
Δe_a	0,126	0,087	0,069	0,060	0,057	0,045

III. Concluzii

1. Lucrarea aplică metodologia de studiu al proceselor chimice anorganice la studiul proceselor industriale de electroliză a soluțiilor apoase concentrate de clorură de sodiu, prin procedeul cu catod de mercur.

2. Se stabilesc structurile procesului catodic global ale procesului anodic global și ale procesului global de electroliză.

3. Se efectuează modelarea macrocinetică și matematică a procesului anodic global.

4. Concretizarea ecuațiilor modelelor matematice se efectuează pe baza unor experimentări efectuate pe o instalație de laborator, care conține un model al reactorului industrial de electroliză.

5. Ecuația matematică a modelului matematic bazat pe proces de transformare, pentru desfășurarea procesului anodic la densități de curent de pînă la 6 kA/m² și la temperatura soluției de clorură de sodiu de 55°C, se compară cu relațiile similare date în literatura de specialitate. Diferențele rezultate se încadrează în limite experimentale, putînd fi determinate și de caracteristicile fizico-chimice ale anodului.

6. Se poate considera că metodologia de tratare a proceselor chimice industriale poate fi aplicată și la procesele electrochimice, iar relațiile obținute pentru calculul potențialului anodic pot fi utilizate în practica industrială.

Notaţii

e_a — potenţial anodic;
e_0 — potenţial normal de electrod;
w — energia de activare;
F — numărul lui Faraday;
i — densitatea de curent, A/m²;
K_{Tr} — constanta vitezei procesului de transformare;
K_{Tf} — constanta vitezei procesului de transfer;
K — constanta de echilibru;
R — constanta gazelor perfecte;
T — temperatura, K;
z — valenţa ionului;
[] — faza;
T_f — proces de transfer;
T_r — proces de transformare;
α — coeficient;
ψ — potenţial în stratul difuz;
L, s, g — lichid, solid, gaz.

Bibliografie

1. CALISTRU, C. şi LEONTE, C. Ind. Chimique Belge, nr. sp. T-32 1967, p. 756
2. CALISTRU, C. şi LEONTE C. Bul. Inst. Polit. Iaşi. XIV (XVIII) fasc. 1—2, 1968. p. 221
3. CALISTRU, C. şi LEONTE C. „Tehnologia substanţelor anorganice" Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972
4. LEVENSPIEL, O. „Tehnica reacţiilor în ingineria chimică" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
5. MIHAIL, R. „Modelarea reactoarelor chimice" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
6. Van RYSSELBERGH, P. J. Electroanal. Chem. 2, 1961, p. 265
7. Van RYSSELBERGH, P. Electrochem. Acta. 2, 1967, p. 748.
8. VOLKOV, G. F. Him. Prom. 12, 1969, p. 931.
9. EBERIL, V. I. Electrohim. 6, 1970, p. 782.
10. AZIZOV, B. Electrohim. 2, 1972, p. 265.
11. ERENBURG, R. G. Electrohim. 12, 1972, p. 1740
12. ERENBURG, R. G. Electrohim. 7, 1975, p. 1068
13. ERENBURG, R. G. Electrohim. 7, 1975, p. 1072
14. ERENBURG, R. G. Electrohim. 8, 1975, p. 1236
15. KAMARIAN, G. M. Him. Prom. 12, 1968, p. 20

Intrat în redacţie: 11.VIII.1983

recenzii

C. DOBRESCU, M. PETROP şi F. FLOREA: **Lubrifianţi pentru angrenaje,** Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984, 206 pag.

În componenţa maşinilor, angrenajele ocupă unul din locurile de frunte în ceea ce priveşte problematica specifică de realizare şi de exploatare. La aceste elemente constructive, ungerea ocupă un rol primordial, alegerea lubrifianţilor compatibili cu condiţiile constructiv-funcţionale specifice avînd o deosebită importanţă. Autorii lucrării de faţă consideră lubrifiantul ca o parte intrinsecă a subansamblului — angrenajului — considerat, de care trebuie să se ţină seama la proiectarea, realizarea şi exploatarea maşinii din care face parte. Într-un număr relativ redus de pagini — să ofere date esenţiale privind caracterizarea, alegerea şi folosirea lubrifianţilor pentru diferitele tipuri de angrenaje utilizate în construcţia maşinilor. Trebuie relevat faptul că în elaborarea lucrării s-a făcut apel la realizările recente din ţară şi de peste hotare în domeniul analizat şi la experienţa bogată şi contribuţiile originale ale autorilor.

Introducerea lucrării pune în temă pe cititor cu domeniul angrenajelor, enunţînd importanţa acestuia, tipurile de lubrifianţi, efecte'e economice şi cerinţele de calitate pe care trebuie să le îndeplinească lubrifianţii. Autorii scot în evidenţă faptul că ungerea angrenajelor nu este o problemă rezolvată ştiinţific pe deplin, întrucît nu s-a găsit în momentul de faţă un algoritm de calcul care să cuprindă toate fenomenele şi factorii care intervin pentru a se deduce, cu precizie şi siguranţă condiţiile optime de exploatare a unui sistem angrenaj-lubrifiant. Atingerea ţelului enunţat anterior se poate realiza în timpul cel mai scurt numai printr-o colaborare strînsă între constructorul de utilaje, utilizator şi fabricantul de lubrifianţi.

Capitolul al doilea — „Consideraţii asupra lubrifierii angrenajelor" — scoate în evidenţă eficacitatea lubrifierii, condiţionată de modul în care lubrifiantul folosit îşi îndeplineşte funcţiunile la locul de ungere. Demn de remarcat este aspectul organizatoric al ungerii, prin ţinerea unei evidenţe clare, prin intermediul unor fişe corespunzătoare. Pe lîngă intervenţia eficientă şi operativă, fişele menţionate au o utilitate deosebită şi din punct de vedere prognotic, cu implicaţii importante în siguranţa în exploatare şi în reducerea cheltuielilor de producţie. În cadrul acestui capitol, se prezintă detaliat factorii (chimici, fizici şi de funcţionare, de material, tehnologici) determinanţi ai lubrifierii, precum şi funcţiunile specifice: reducerea frecării, reducerea uzării, pierderea căldurii, prevenirea corodării, micşorarea zgomotelor, vibraţiilor şi şocurilor. Se prezintă cerinţele specifice de calitate impuse lubrifianţilor pentru angrenaje (formarea filmului lubrifiant, mecanismul de acţiune a elementelor chimice active din aditivi, evaluarea caracteristicilor antiuzare şi de presiune extremă, proprietăţile de stabilitate la oxidare şi degradare termică, stabilitate structurală şi separare a componenţilor, de rezistenţă la forfecare, compatibilitatea cu materialele din sistem).

Capitolul al treilea — „Lubrifianţi pentru angrenaje" — începe cu prezentarea tipurilor de angrenaje, cu condiţiile specifice de serviciu şi continuă cu tipurile caracteristice de lubrifianţi şi proprietăţile funcţionale comparative. Pe lîngă lubrifianţii simpli, se prezintă şi modalităţile de ridicare a performanţelor acestora prin aditivare.

Capitolul al patrulea, cel mai extins al lucrării, este destinat evaluării proprietăţilor şi utilizării lubrifianţilor. Trebuie să se cunoască, cît mai bine posibil, caracteristicile fizico-chimice (de recunoaştere — comerciale — şi reologice) şi caracteristicile de performanţă (stabilitate chimică, comportare faţă de materialele de etanşare, compatibilitatea componenţilor din amestec, proprietăţi de ungere). Se arată modurile de apreciere a proprietăţilor lubrifianţilor, atît prin observare directă cît şi prin stabilirea valorilor acestora cu aparatură specializată, în conformitate cu diferitele standarde şi metode. Tabelele incluse în lucrare concretizează caracteristicile diferitelor tipuri de lubrifianţi, evoluţia în timp a acestora şi domeniile de folosire. Sistemele de ungere prezentate încheie problematica capitolului al patrulea al lucrării, exprimînd, totodată, legătura ce trebuie să existe între lubrifiant, modul de ungere şi costul instalaţiei respective.

Capitolul al cincilea prezintă cauzele care limitează durata de lucru al lubrifianţilor, criteriile de stabilire a perioadei de schimbare, pregătireea instalaţiilor pentru ungere la punera în funcţiune, precum şi cîteva idei referitoare la recondiţionarea uleiurilor.

Lucrarea reprezintă un valoros îndreptar în alegerea corectă a lubrifianţilor, pentru condiţii date de lucru, pe baza cunoaşterii parametrilor care condiţionează durata de viaţă a unui angrenaj, respectiv a unei maşini. Multiplele tabele din lucrare cît şi anexele constituie un real ajutor pentru personalul tehnic specializat în domeniul ungerii maşinilor, din diverse ramuri industriale. Se remarcă, de asemenea, structurarea logică a conţinutului lucrării, exprimarea clară şi fundamentată, ca şi partea grafică oportun inserată.

R. I. IATAN

GHEORGHE BEIZADEA
EUGEN ROMAN
MIHAI V. POPA
VIRGINIA DĂSCĂLESCU

Comportarea la coroziune în apa de mare a unor aliaje neferoase

C.Z.: 620.193:669.018

S-a studiat determinarea rezistenței la coroziune a unor aliaje de nichel, aluminiu și cupru în apă de mare. Studiile s-au efectuat în condiții de laborator și în condiții naturale, în regim static sau dinamic, urmărindu-se mecanismul coroziunii și forma de atac corosiv a materialelor metalice testate.

The corrosion resistance in sea water of some nickel, aluminium and copper alloys was studied. The investigations were conducted in laboratory and natural conditions, in static and dynamic regime. The mechanism of corrosion as well as the nature of corrosive attack on the metallic materials tested were studied.

Изучена стойкость к коррозии некоторых никелевых, алюминиевых и медных сплавов в морской воде. Исследования проводились в лабораторнных условиях, а также в природных условиях, в статическом или динамическом режиме. Исследовались механизм коррозии и форма коррозионной атаки испытанных металлических материалов.

Din punct de vedere corosiv, apa de mare acționează asupra materialelor metalice prin: conținutul de săruri dizolvate (clorura de sodiu avînd ponderea cea mai ridicată), viteza de curgere și temperatura apei, prezența de micro- și macroorganisme etc. În afară de coroziunea generală, coroziunea în crevasă, galvanică, în pitting, fisurantă sub tensiune sînt formele cele mai periculoase de coroziune pe care le suferă materialele metalice în contactul cu apa de mare [1]. Dintre materialele neferoase ce se folosesc în construcția de utilaje care funcționează în apă de mare, o întrebuințare deosebită și-au găsit-o aliajele de cupru [2—4], nichel [2] sau aluminiu [5—14]. Compoziția acestora, precum și capacitatea lor de a forma filme pasive protectoare pe suprafață au o importanță deosebită în ceea ce privește comportarea la coroziune a acestor aliaje în apa de mare.

Determinările efectuate în această lucrare au avut ca scop stabilirea rezistenței la coroziune a aliajelor de cupru, nichel și aluminiu în apă de mare.

Partea experimentală

Determinările s-au efectuat în apă de mare, regim static sau dinamic (de curgere), la temperatura de 18—20°C, pe aliaje de cupru, nichel și aluminiu, a căror compoziție chimică este prezentată în tabelul 1. S-au efectuat experimentări prin metoda gravimetrică pe probe metalice cu dimensiuni de $30\times15\times2$ mm și prin metoda potențiostatică pe probe cu dimensiuni de $10\times10\times2$ mm. S-a urmărit, de asemenea, rezistența la coroziune fisurantă sub tensiune pe probe în formă de U sau pe probe supuse tensiunii mecanice la alungire constantă și de rezistență la coroziune în crevasă. Determinările s-au efectuat în condiții de laborator, pe o instalație prezentată într-o lucrare anterioară [15] și în condiții naturale.

Vitezele de coroziune în determinările gravimetrice sînt redate în lucrare prin indicele gravimetric K_g^- (g/m²·h) sau prin indicele de penetrație, p (mm/an), iar în determinările potențiostatice prin i_{cor}(A/cm²).

Înaintea fiecărei determinări, probele metalice au fost șlefuite mecanic, degresate în benzen la fierbere, timp de 5 min, decapate chimic, și după îndepărtarea produșilor de decapare, au fost spălate cu apă și uscate cu acetonă.

Toate valorile de potențial din lucrare sînt redate față de electrodul saturat de calomel (ESC).

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale obținute din determinările gravimetrice sînt redate, pentru aliajele neferoase studiate în apă de mare, în tabelul 2, pentru încercări în condiții dinamice, și în tabelul 3, pentru cele în condiții statice. Se observă că viteza de coroziune este scăzută, în special, în mediu static, pe unele zone ale suprafeței probelor testate apărînd, în condiții statice, coroziunea în pitting.

Pentru cazul aliajelor de aluminiu, se observă o rezistență bună la coroziune, de ordinul a 10^{-3} mm/an, viteză ce scade în timp datorită acumulărilor de produși de coroziune pe suprafața probelor. În mediu static, această viteză de coroziune este mai scăzută

Ing. GHEORGHE BEIZADEA, dr. chim. EUGEN ROMAN, dr. chim. MIHAI V. POPA și ing. VIRGINIA DĂSCĂLESCU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ALIAJELOR NEFEROASE STUDIATE ÎN APĂ DE MARE

Tip de aliaj	Compoziție chimică, %													
	Ni	Cu	Al	Zn	Sn	Pb	Mn	Fe	Cr	Mg	Ti	Si	S	C
Aliaje de nichel Monel	64,34	31,90	0,10	—	—	—	0,96	2,15	—	—	—	0,24	0,02	0,071
Alame														
AmXT0	—	59,77	0,14	37,72	1,06	1,16	—	0,15	—	—	—	—	—	—
AmXT3	0,12	56,44	0,09	39,58	0,11	0,40	1,66	1,60	—	—	—	—	—	—
AmXT5	—	66,28	5,12	23,58	0,09	0,08	2,44	2,41	—	—	—	—	—	—
AmS3	—	57—60	1,0—1,5	34—40	<0,5	<1,0	<2,0	0,35		—	—	—	—	—
AmX2	—	58—62	1,0—3,0	29—40	—	<1,5	<0,5	<2,0	—	—	—	—	—	—
AmX3	—	57—60	1,0	34—39	—	<2,5	<2,5	—	—	—	—	—	—	—
AmX4	—	53—58	0,5	38—43	—	<0,5	<4,0	<1,5	—	—	—	—	—	—
CuZn39Ni3	<3,8	57—61	0,1	34—38	—	0,05	—	0,20	—	—	—	—	—	—
Am63	—	62,58	—	37,12	0,12	0,14	—	0,04	—	—	—	—	—	—
Am CuZn22Al2*	—	76,00	2,0	22,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Am CuZn28Snl[2]	—	71,00	—	28,00	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bronzuri														
BzA19FeNiT	5,10	80,79	9,08	0,08	0,08	0,08	0,04	4,75	—	—	—	—	—	—
BzA19T	0,04	90,00	9,35	0,07	0,07	0,07	0,05	0,35	—	—	—	—	—	—
BzCuAl10Fe3	<1,01	82—89	8,5—11	—	—	—	<0,2	<4,0	—	—	—	—	—	—
Aliaje de aluminiu														
AlMg3	—	<0,1	rest.	—	—	—	<0,4	<0,25	<0,3	<3,5	—	<0,10	—	—
Al 5050	—	<0,2	rest.	—	—	—	<0,1	0,25	<0,1	<1,8	—	0,4	—	—
Al 5052	—	<0,1	rest.	0,1	—	—	<0,1	<0,25	<0,35	<2 8	—	<0,17	—	—
Al 6061	—	<0,4	rest.	—	—	—	<0,3	<0,45	<0,35	<1,2	—	<0,8	—	—
Al 6063	—	<0,1	rest.	—	—	—	<1,0	<0,50	<0,1	<1,0	—	<1,5	—	—
Al Ti5	—	—	rest.	—	—	—	—	0,14	—	—	5,0	0,12	—	—

* Alame inhibate cu arsen

Tabelul 2

REZISTENȚA LA COROZIUNE A ALIAJELOR METALICE STUDIATE ÎN APĂ DE MARE, LA TEMPERATURA AMBIANTĂ — CONDIȚII DINAMICE

Tip de aliaj	Condiții dinamice						Observații
	timp de expunere						
	30 zile		60 zile		90 zile		
	K_g^-, g/m²·h	p, mm/an	K_g^-, g/m²·h	p, mm/an	K_g^-, g/m² h	p, mm/an	
Monel	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	—	—	Suprafață curată.
Al Mg 3	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$7,42 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$	—	—	Suprafață ușor înnegrită, produși albi repartizați neuniform.
Al 5050	$3,01 \cdot 10^{-3}$	$9,71 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$8,43 \cdot 10^{-3}$	—	—	
Al 5052	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$7,23 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$5,89 \cdot 10^{-3}$	—	—	
Al 6061	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$9,39 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$9,01 \cdot 10^{-3}$	—	—	
Al 6063	$0,32 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$2,82 \cdot 10^{-3}$	$9,12 \cdot 10^{-3}$	—	—	
Al Ti 5	—*	—*	—*	—	—	—	
AmXTO	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$7,17 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	Produși de coroziune verzi, zone de coroziune neuniformă.
AmXT3	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$7,99 \cdot 10^{-3}$	
AmXT5	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$	$7,26 \cdot 10^{-3}$	$6,81 \cdot 10^{-3}$	$6,68 \cdot 10^{-3}$	
Am63	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	—	—	
AmS3	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$9,80 \cdot 10^{-3}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	—	—	
AmX2	$1,79 \cdot 10^{-2}$	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$9,51 \cdot 10^{-3}$	—	—	
AmX3	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	—	—	
AmX4	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$2,64 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^{-2}$	—	—	
AmCuZn22Al2	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-3}$	$2,19 \cdot 10^{-3}$	—	—	
AmCuZn39Ni3	$7,95 \cdot 10^{-3}$	$7,80 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	—	—	
AmCuZn28Snl	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-3}$	—	—	
BzAl9T	$2,85 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	Depuneri verzi.
BzAl9FeNiT	$7,77 \cdot 10^{-3}$	$7,62 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-3}$	$7,26 \cdot 10^{-3}$	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-3}$	Suprafață oxidată.
BzCuAl10Fe3	$3,93 \cdot 10^{-2}$	$3,85 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$2,53 \cdot 10^{-2}$	—	—	Suprafață oxidată.

* creșteri în greutate.

Tabelul 3

REZISTENȚA LA COROZIUNE A ALIAJELOR METALICE STUDIATE ÎN APĂ DE MARE, LA TEMPERATURA AMBIANTĂ, CONDIȚII STATICE

Tip de aliaj	Timp de expunere circa 2 luni		
	K_g^- g/m²·h	p mm/an	Observații
Al Mg 3	$2{,}68 \cdot 10^{-4}$*	$8{,}65 \cdot 10^{-4}$*	Suprafață acoperită cu produși aderenți.
Al 5050	$0{,}45 \cdot 10^{-4}$	$1{,}47 \cdot 10^{-4}$	Produși de coroziune aderenți.
Al 5052	$2{,}31 \cdot 10^{-5}$	$7{,}45 \cdot 10^{-5}$	Coroziune în pitting.
Al 6063	$0{,}43 \cdot 10^{-4}$*	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$*	Produși de coroziune aderenți.
Monel	$3{,}81 \cdot 10^{-4}$	$3{,}81 \cdot 10^{-4}$	Coroziune în pitting.

* Creștere în greutate.

Tabelul 4

COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJELOR METALICE STUDIATE ÎN APĂ DE MARE — TEMPERATURA AMBIANTĂ — CONDIȚII NATURALE

Tip de aliaj	K_g^-, g/m²·h	p, mm/an	Observații
Al 5050	$0{,}79 \cdot 10^{-2}$	$2{,}56 \cdot 10^{-2}$	Suprafață mată.
Al 5052	$2{,}76 \cdot 10^{-3}$	$8{,}90 \cdot 10^{-3}$	Suprafață mată, urme crevasă.
Al 6061	$0{,}36 \cdot 10^{-2}$	$1{,}16 \cdot 10^{-2}$	Suprafață mată.
Al 6063	$2{,}85 \cdot 10^{-3}$	$9{,}19 \cdot 10^{-3}$	Suprafață mată, urme crevasă.
Al Mg 3	$2{,}53 \cdot 10^{-3}$	$8{,}16 \cdot 10^{-3}$	Suprafață mată, urme crevasă.
Al Ti 5	—*	—*	Urme crevasă.
Monel	$2{,}38 \cdot 10^{-2}$	$2{,}38 \cdot 10^{-2}$	Coroziune uniformă.
AmXTO	$7{,}92 \cdot 10^{-2}$	$7{,}77 \cdot 10^{-2}$	Produși roșii, atac crevasă.
AmXT2	$6{,}09 \cdot 10^{-2}$	$5{,}97 \cdot 10^{-2}$	Produși roșii, atac crevasă.
AmXT5	$3{,}76 \cdot 10^{-2}$	$3{,}69 \cdot 10^{-2}$	Produși roșii.
AmX2	$5{,}61 \cdot 10^{-2}$	$5{,}50 \cdot 10^{-2}$	Produși roșii.
AmX3	$1{,}12 \cdot 10^{-1}$	$1{,}10 \cdot 10^{-1}$	Produși roșii.
AmX4	$9{,}65 \cdot 10^{-2}$	$9{,}46 \cdot 10^{-2}$	Produși roșii.
Am63	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$1{,}14 \cdot 10^{-1}$	Produși roșii, atac crevasă.
AmS3	$5{,}76 \cdot 10^{-2}$	$5{,}65 \cdot 10^{-2}$	Produși roșii.
AmCuZn39Ni3	$4{,}85 \cdot 10^{-2}$	$4{,}76 \cdot 10^{-2}$	Atac crevasă.
AmCuZn22Al2	$7{,}55 \cdot 10^{-3}$	$7{,}41 \cdot 10^{-3}$	Atac neuniform.
AmCuZn28Snl	$8{,}22 \cdot 10^{-3}$	$8{,}06 \cdot 10^{-3}$	Fără atac.
BzAl9T	$4{,}53 \cdot 10^{-2}$	$4{,}44 \cdot 10^{-2}$	Atac slab crevasă.
BzAl9FeNiT	$2{,}80 \cdot 10^{-2}$	$2{,}75 \cdot 10^{-2}$	Atac crevasă.
BzCuAl10Fe3	$3{,}72 \cdot 10^{-2}$	$3{,}64 \cdot 10^{-2}$	Produși roșii.

* Creștere în greutate.

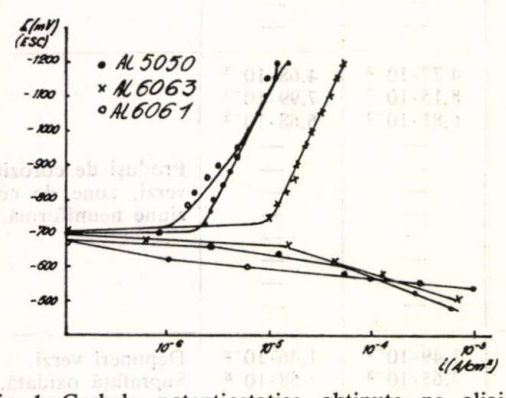


Fig. 1. Curbele potențiostatice obținute pe aliajele Al 5050, Al 6061 și Al 6063 în apă de mare (condiții dinamice, temperatura 20°C).

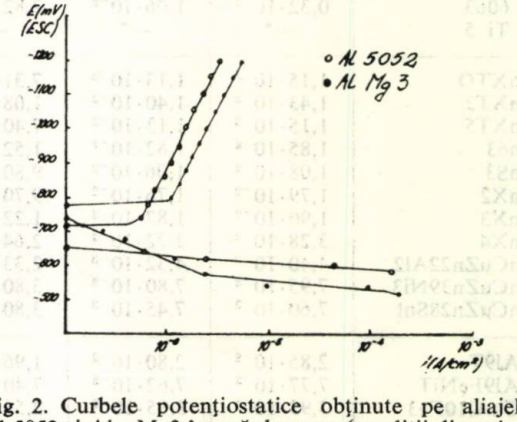


Fig. 2. Curbele potențiostatice obținute pe aliajele Al 5052 și Al—Mg3 în apă de mare (condiții dinamice, temperatura 20°C).

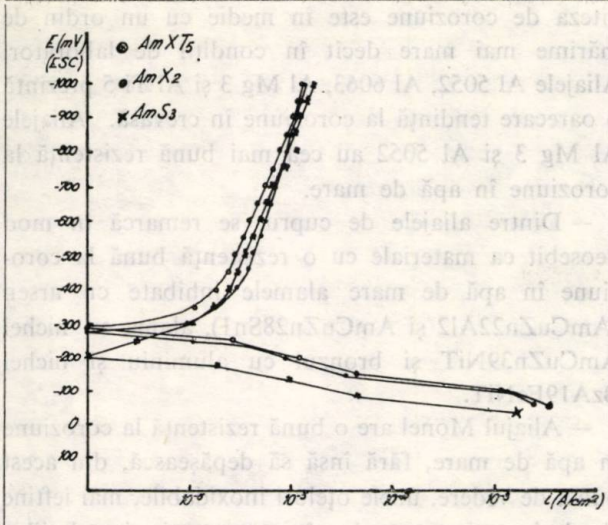


Fig. 3. Curbele potenţiostatice obţinute pe aliajele Am 63, AmXTO şi BzCuAl10Fe3 în apă de mare (condiţii dinamice, temperatura 20°C).

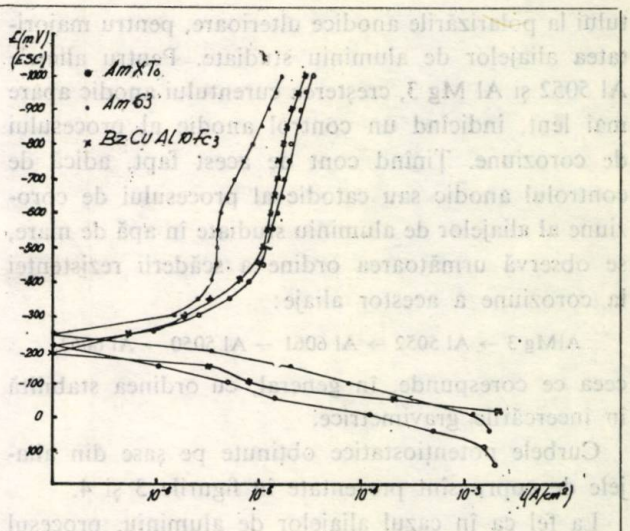


Fig. 4. Curbele potenţiostatice obţinute pe aliajele AmXT5, AmX2 şi AmS3 în apă de mare (condiţii dinamice, temperatura 20°C).

decît în încercările în condiţii dinamice. O rezistenţă relativ mai bună o au aliajele Al Mg 3 şi Al 5052. Despre aliajul Al Ti5 nu se pot da date, acest aliaj, datorită unei structuri poroase din turnare, prezentînd creşterii în greutate. În condiţii statice, aliajul Al 5052 are cea mai bună rezistenţă la coroziune, în comparaţie cu celelalte aliaje de aluminiu studiate, dar se observă un slab atac în pitting al acestuia.

Monelul are şi el o rezistenţă bună la coroziune, dar ca şi la aliajul de aluminiu Al 5052, în condiţii statice, apare forma de atac în pitting.

Pentru alamele studiate, din datele tabelului 2 se observă, în toate cazurile, o scădere a vitezei de coroziune în timp, datorită formării produşilor aderenţi pe suprafaţă, care au un rol de protecţie contra coroziunii. O rezistenţă mai slabă la coroziune o au alamele AmXT3, Am63, AmX3 şi AmX4. Pentru toate alamele studiate, se observă zone de coroziune neuniformă pe suprafaţă, fără apariţia coroziunii în pitting. O rezistenţă superioară la coroziune o au alamele AmCuZn39Ni3 şi AmCuZn22A12, aceste alame fiind indicate pentru construcţia instalaţiilor care lucrează în contact cu apa de mare. În afară de o foarte bună rezistenţă la coroziune, aceste două tipuri de alame sînt foarte rezistente şi la fenomenul de dezincare, fiind inhibate cu arsen.

Din rîndul bronzurilor, se remarcă cel cu aluminiu şi nichel (BzAl19FeNiT), care are o rezistenţă superioară la coroziune faţă de celelalte două tipuri de bronz studiate.

Încercările de coroziune în crevasă, efectuate în condiţii naturale, pe aliajele studiate, sînt redate în tabelul 3. Se observă că vitezele de coroziune sînt mult mai ridicate decît în încercările de laborator. Este de remarcat şi din aceste încercări că, dintre aliajele de aluminiu, aliajul Al Mg 3 are rezistenţa la coroziune cea mai bună, menţionînd că pe majoritatea acestor aliaje apar urme de coroziune în crevasă, dar nu se observă apariţia coroziunii în pitting. Pentru cazul aliajelor de cupru — alame sau bronzuri — comportarea cea mai bună la coroziune o au, ca şi în încercările de laborator, alamele inhibate cu arsen (AmCuZn39Ni3 şi AmCuZn22Al12) şi bronzul BzAl9FeNiT.

Aliajul de nichel — monel — are o viteză de coroziune destul de ridicată, după cum se vede în tabelul 3, neobservîndu-se, însă, forme de coroziune în crevasă sau pitting.

Pentru aliajele de aluminiu, studiile de laborator au fost completate cu încercări potenţiostatice în apă de mare, în condiţii dinamice, la temperatura de 20°C. Curbele potenţiostatice obţinute sînt prezentate în figurile 1 şi 2, iar rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 5. Cele mai multe potenţiale de coroziune sînt situate în jur de —700 mV, faţă de electrodul saturat de calomel, un potenţial mai negativ avîndu-l aliajul Al Mg 3. Forma curbelor catodice indică un control de difuziune a reacţiei catodice în procesul de coroziune a acestor aliaje în apă de mare. Pe baza acestui control, rezistenţa la coroziune, în rîndul aliajelor de aluminiu, scade în sensul:

Al 5052 → AlMg 3 → Al 6061 → Al 5050 → Al 6063.

Curbele anodice prezintă o porţiune de aproximativ 20 mV, în care curentul este catodic la polarizaer anodică, după care are loc o creştere rapidă a curen-

Tabelul 5

COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJELOR METALICE STUDIATE ÎN APĂ DE MARE — DETERMINĂRI POTENŢIOSTATICE — CONDIŢII DINAMICE, TEMPERATURĂ AMBIANTĂ

Tip de aliaj	E_{cor}, mV	i_{cor}, A/cm²
Al 5050	—700	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$
Al 5052	—712	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$
Al 6061	—700	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
Al 6063	—715	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$
Al Mg 3	—775	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$

tului la polarizările anodice ulterioare, pentru majoritatea aliajelor de aluminiu studiate. Pentru aliajele Al 5052 şi Al Mg 3, creşterea curentului anodic apare mai lent, indicînd un control anodic al procesului de coroziune. Ţinînd cont de acest fapt, adică de controlul anodic sau catodic al procesului de coroziune al aliajelor de aluminiu studiate în apă de mare, se observă următoarea ordine a scăderii rezistenţei la coroziune a acestor aliaje:

AlMg 3 → Al 5052 → Al 6061 → Al 5050 → Al 6063,

ceea ce corespunde, în general, cu ordinea stabilită în încercările gravimetrice.

Curbele potenţiostatice obţinute pe şase din aliajele de cupru sînt prezentate în figurile 3 şi 4.

La fel ca în cazul aliajelor de aluminiu, procesul catodic este controlat de difuziunea oxigenului către suprafaţa metalică (panta catodică mare). Coroziunea alamei Am 63 este controlată de procesul catodic. Pentru alamele AmXT5, AmX2 şi AmS3 se poate constata un control mixt catodic şi anodic, iar pentru AmXTO şi BzCuAl10Fe3, controlul este anodic. Din curbele prezentate, se poate aprecia o comportare mai bună la coroziune pentru alama AmXTO, ceea ce corespunde şi cu determinările gravimetrice.

Studiile de coroziune fisurantă sub tensiune, pe probe îndoite în formă de U sau pe probe alungite la sarcină constantă, nu au prezentat fisuri sau fracturi ale epruvetelor din aliaj de cupru sau aluminiu, după un timp de imersie de 4 şi, respectiv, 3 luni în apă de mare, la temperatura ambiantă. Aceasta indică o rezistenţă bună la coroziune fisurantă sub tensiune a probelor din aliaj de aluminiu sau cupru studiate.

Concluzii

Pe baza încercărilor efectuate atît în condiţii de laborator, cît şi în condiţii naturale, se pot trage următoarele concluzii generale privind rezistenţa la coroziune în apă de mare a aliajelor studiate:

— Aliajele de aluminiu manifestă, în general, o rezistenţă bună în apa de mare. În condiţii naturale, viteza de coroziune este în medie cu un ordin de mărime mai mare decît în condiţii de laborator. Aliajele Al 5052, Al 6063, Al Mg 3 şi Al Ti 5 prezintă o oarecare tendinţă la coroziune în crevasă. Aliajele Al Mg 3 şi Al 5052 au cea mai bună rezistenţă la coroziune în apă de mare.

— Dintre aliajele de cupru, se remarcă în mod deosebit ca materiale cu o rezistenţă bună la coroziune în apă de mare alamele inhibate cu arsen (AmCuZn22Al2 şi AmCuZn28Sn1), alama cu nichel AmCuZn39NiT şi bronzul cu aluminiu şi nichel BzA19FeNiT.

— Aliajul Monel are o bună rezistenţă la coroziune în apă de mare, fără însă să depăşească, din acest punct de vedere, unele oţeluri inoxidabile, mai ieftine şi, deci, mai economice în construcţia instalaţiilor care lucrează cu (în) apă de mare.

Un studiu de mai lungă durată, orientat în special pe determinarea susceptibilităţii la coroziune fisurantă sub tensiune, la coroziunea prin dezincare sau la coroziunea în crevasă sau pitting, va putea conduce la o selecţie a celui mai adecvat material metalic pentru confecţionarea de pompe sau conducte ce funcţionează sau transportă apă de mare.

Bibliografie

1. LA QUE, F. L., „Marine Corrosion. Causes and prevention", J. Willey, New York, 1975.
2. LA QUE F. L. şi COPSON, H. R., „Corrosion Resistance of Metals and Alloys", Reinhold Publ. Corp., New York, 1963.
3. COHEN, A., Materials protection **8**, nr. 12, 1969, p. 7.
4. COHEN, A., Materials protection **9**, nr. 11, 1970, p. 29.
5. DEXTER, S. C., Corrosion **36**, nr. 8, 1980, p. 423.
6. VERINK, E. D., Materials protection **8**, nr. 7, 1962, p. 12.
7. PETERSON, M. H. şi LENNOX, T. J., Materials performance **16**, nr. 4, 1977, p. 58.
8. BROLI, A. A. şi HALTAN, H., Corrosion Sci., **13**, nr. 4, 1973, p. 237.
9. HERRIGEL, H. R., Materials performance **15**, nr. 3, 1976, p. 43.
10. CAINEY, R. J., Corrosion **17**, nr. 8, 1961, p. 12.
11. VERINK, E. D. şi GEORGE, P.F., Materials performance **12**, nr. 5, 1973, p. 26.
12. HARRIGEL, H. R., Materials performance **15**, nr. 3, 1976, p. 43.
13. SCHREIBER, C. F. şi COLEY· F. H., Materials performance, **15**, nr. 7, 1976, p. 46.
14. SCHREIBER, C. F., Materials performance, **14**, nr. 2, 1975, p. 9.
15. BEIZADEA, GH., POPA, M. V., ROMAN, E. şi DĂSCĂLESCU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 3, 1985, p. 240.

Intrat în redacţie: 12.III.1984

STELIANA CREȚU
ION ILIUȚĂ
RADU AVRAM
ECATERINA CRÎNGUȘ

Studiul proprietăților inhibitoare de coroziune ale sărurilor cuaternare de naftenilamoniu

C.Z.: 620.197.6

Studiul comparativ al eficienței de inhibare a coroziunii clorhidrice cu săruri cuaternare de amoniu pe bază de amine naftenice subliniază faptul că acestea prezintă eficiență corespunzătoare la concentrații sub C_{cm}, respectiv la concentrații de 40—60 p.p.m. Eficiența este deosebit de mare comparativ cu cea prezentată de alchilaminele naftenice, chiar și la concentrații de 800 p.p.m. ale acestora. Efectul inhibitor de coroziune se accentuează de la alchilamina naftenică la dimetilalchilamina naftenică, respectiv, la sarea cuaternară a acesteia. În seria sărurilor cuaternare de amoniu studiate, pentru același radical alchil substituit la amina naftenică, eficiența de inhibare a coroziunii clorhidrice (HCl 15%) crește odată cu creșterea catenei substituite la atomul de azot cuaternar. Eficiența inhibitoare de coroziune este comparabilă sau are valori mai mari decît în cazul utilizării inhibitorilor clasici din țară sau de import.

The comparative study of the efficiency of inhibiting hydrochloric corrosion with ammonium quaternary salts based on naphthenic amines underline the fact that these have a good efficiency at concentrations lower then C_{cm}, that is lower than 40—60 p.p.m., respectively. Their efficiency is much higher than the naphthenic alkylamines one, even at concentrations of 800 p.p.m. The corrosion inhibiting effect increases from the naphthenic alkylamine to naphthenic dimethylalkylamine, to its quaternary salt, respectively. In the series of the ammonium quaternary salts studied for the same alkyl radical substituted to naphthenic amine the efficiency of hydrochloric corrosion inhibiting effect (HCl 15%) increases along with the increase of the chain substituted at the atom of quaternary ammonium. The efficiency of corrosion inhibition is comparable or has higher values than traditional domestic or imported inhibitors.

Сравнительное изучение эффективности ингибирования хлоргидратной коррозии четвертичными солями аммония на основе нафтеновых аминов показало что соли обладают активным действием при концентрациях ниже C_{KM}, а именно при 40÷60 ppm. Эффективность особенно велика по сравнению с эффективностью нафтеновых алкиламинов, взятых даже в концентрации 800 ppm. Антикоррозионное действие усиливается при переходе от нафтенового алкиламина к нафтеновому диалкиламину, соответственно к его четвертичной соли. В ряду изученных четвертичных солей аммония, для одного и того же замещенного у нафтенового амина алкильного радикала эффект ингибирования хлоргидратной коррозии (HCl 15%) возрастает с увеличением цепи, замещенной у четвертичного атома азота. Эффективность ингибирования коррозии сравнима или больше чем у традиционных ингибиторов собственного производства или импортных.

În lucrările anterioare au fost studiate posibilitățile de utilizare cu eficiență maximă a aminelor naftenice, diaminelor naftenice, alchilamidoaminelor naftenice și a sărurilor cuaternare de amoniu ale acestora, în calitate de agenți de inhibare a coroziunii acide, cît și de oleofilizare a argilelor indigene [1—10].

Se prezintă un studiu comparativ asupra eficienței de inhibare a coroziunii clorhidrice determinate de către substanțe de tip alchildiamine naftenice metilate și sărurile lor cuaternare de amoniu, în funcție de structura acestora și de concentrație.

În literatura de specialitate sînt relativ puține referiri la substanțele tensioactive de tipul sărurilor cuaternare de amoniu provenite de la diamine naftenice sau amine naftenice, deși acest domeniu prezintă o nouă

Dr. ing. STELIANA CREȚU, Academia de Științe Economice — București. Facultatea de Planificare și Cibernetică Economică.
Dr. ing. ION ILIUȚĂ, dr. ing. RADU AVRAM și ing. ECATERINA CRÎNGUȘ, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

direcție de valorificare eficientă a unor derivate petroliere [1—15].

Partea experimentală

Stabilirea efectului de inhibitor de coroziune clorhidrică al sărurilor cuaternare de naftenilamoniu s-a realizat prin procedeele următoare:

— metoda volumului de hidrogen degajat;

— metoda gravimetrică;

— metoda polarizării potențiostatice.

Determinările s-au efectuat în mediu de HCl 15%, la 25°C, pe eșantioane metalice din OLC 45, într-un domeniu de concentrație a inhibitorului cuprins între 20 și 100 p.p.m. Testele s-au efectuat comparativ cu diamine naftenice metilate și nemetilate, solubilizate în prezență de alcool (metanol, etanol, butanol, izopropanol) într-un domeniu de concentrații cuprins între 50 și 800 p.p.m.

Determinarea volumului de hidrogen degajat în timpul procesului de coroziune s-a efectuat pe cilindri din OLC 45 (3×100 mm), decapați în prealabil cu o soluție de HCl 1n, timp de 1 min, după care au fost spălați cu apă distilată, acetonă și uscați. Volumul de hidrogen degajat în urma procesului de coroziune timp de 70 h a fost colectat într-o eprubetă gradată, cufundată în soluția testată.

Determinarea vitezelor de coroziune prin metoda gravimetrică. Eșantioanele metalice (20/40/0,5 mm) au fost inițial șlefuite și decapate în amestec de HNO_3—HF, după care au fost spălate cu apă distilată, benzen, acetonă și uscate în exicator timp de 24 h. Înaintea fiecărei determinări, probele au fost riguros măsurate și cîntărite. După imersare timp de 300 h în soluțiile acide, probele au fost spălate cu apă distilată, benzen și acetonă, uscate și din nou cîntărite. Pentru calculul vitezelor de coroziune s-a folosit formula:

$$v = \frac{G}{S\,t}\ (\mathrm{g/m^2\,h}),$$

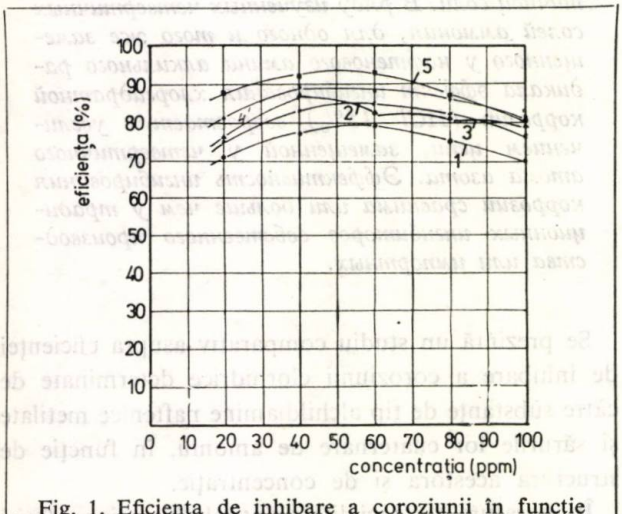


Fig. 1. Eficiența de inhibare a coroziunii în funcție de concentrația sării cuaternare de naftenilamoniu obținută cu diferiți agenți de cuaternizare:
1 — tributilfosfat; *2* — cloracetat de etil; *3* — acid monocloracetic; *4* — dicloretan; *5* — cloracetat de PEG-600.

în care:

v este viteza de coroziune;

G — pierderea în greutate, g;

S — suprafața probei, m^2;

t — timpul de imersare, h.

Indicele de penetrație s-a calculat cu formula:

$$p = \frac{V \cdot 8760}{\gamma}\ \mathrm{mm/an},$$

în care:

γ este densitatea metalului (7,86 g/cm^3 pentru OLC).

Determinarea vitezelor de coroziune prin metoda polarizării potențiostatice s-a realizat cu un potențiostat electronic, prin aplicarea unei tensiuni pilot în trepte de 50 mV, pentru curba catodică și, respectiv, 21 mV pentru curba anodică. La fiecare creștere de potențial s-a urmărit stabilirea valorii staționare a curentului cu ajutorul unui microampermetru. În calitate de electrod de referință s-a utilizat electrodul saturat de calomel. Eșantioanele de testat — electrozi de formă pătrată 10/10 mm, cu suprafața riguros măsurată pentru a se calcula densitatea de curent, au fost polisați înainte de începerea măsurătorilor, spălați cu apă distilată și degresați în benzen.

Paralel cu studiul efectelor de inhibare a coroziunii, determinat de către diaminele naftenice metilate și sărurile lor cuaternare de amoniu, s-au efectuat, pentru comparație, și probe-martor fără inhibitor de coroziune și, respectiv, cu inhibitori consacrați.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale cu privire la testele de coroziune determinate asupra sărurilor cuaternare de naftenilamoniu, comparativ cu materia primă, cît și cu inhibitori consacrați, sînt prezentate în tabelele 1—4, respectiv în figura 1.

Din cercetările efectuate în condiții izoterme a efectului de inhibitor de coroziune prin metoda volumului de hidrogen degajat în procesul de coroziune, s-a constatat că viteza de coroziune, exprimată prin volumul de hidrogen degajat în timp (cm^3/h), are o variație aproape liniară pornind din origine. Eficiența de inhibare a coroziunii, care exprimă, de fapt, efectul inhibitor, se poate calcula cu formula următoare:

$$E = \frac{a_m - a_x}{a_m} \cdot 100\ \ (\%)$$

în care:

a_m este panta dreptei de coroziune corespunzătoare probei-martor, iar;

a_x — panta dreptei corespunzătoare mediului acid care conține tensida studiată [1, 2].

Eficiența astfel determinată este prezentată în tabelul 1, comparativ cu eficiența determinată de către materia primă (diamina naftenică, respectiv diamina naftenică dimetilată) (tabelul 2). Se remarcă o variație a puterii de inhibare în funcție de concentrația de sare cuaternară de amoniu și, respectiv, de structura acesteia (fig. 1).

Valorile privind eficiența de inhibare a coroziunii clorhidrice determinate prin cele trei metode sînt comparabile, datele cele mai complete asupra feno-

Tabelul 1

EFICIENȚA DE INHIBARE A COROZIUNII A SĂRURILOR CUATERNARE DE NAFTENILAMONIU*

Nr. crt.	INHIBITOR (în funcție de agentul de cuaternizare)	EFICIENȚA, %				
		20 p.p.m.	40 p.p.m.	60 p.p.m.	80 p.p.m.	100
1	Tributilfosfat	71,53	77,82	78,12	75,37	70,2
2	Dicloretan	80,35	89,0	88,45	86,04	82,1
3	Acid monocloracetic	77,27	87,55	83,47	81,38	79,3
4	Cloracetat de etil	75,71	83,21	85,47	82,70	77,8
5	Cloracetat de PEG-600	88,56	92,0	93,25	87,29	81,1

* $\left[R-NH(CH_2)_3\overset{+}{\underset{\underset{Y}{|}}{N}}(CH_3)_2\right]X^-$

în care:
X: Cl, Br, $(C_4H_9)_2PO_4$
Y: *1* — C_4H_9; *2* — CH_2CH_2Cl; *3* — CH_2COOH; *4* — $CH_2COOC_2H_5$; *5* — $CH_2COO(C_2H_4O)_nH$, n = corespunzător unei mase moleculare medii
$\overline{M}$ = 600 a lanțului polioxietilenic
R = radical naftenil.

Tabelul 2

EFICIENȚA DE INHIBARE A COROZIUNII A MATERIILOR PRIME

Nr. crt.	INHIBITOR	EFICIENȚA, %				
		50 p.p.m.	100 p.p.m.	200 p.p.m.	400 p.p.m.	800 p.p.m.
1	Diamina/butanol	42,53	48,27	50,57	54,02	57,42
2	Diamina/*i*-propanol	59,7	65,51	71,11	73,56	77,21
3	Diamină metilată/ /*i*-propanol	66,17	65,37	72,58	79,01	83,3
4	Monoamină/*i*-propanol	55,01	67,8	73,0	77,21	78,8

Tabelul 3

VARIAȚIA VITEZEI DE COROZIUNE ȘI A EFICIENȚEI DE INHIBARE A COROZIUNII A SĂRURILOR CUATERNARE DE NAFTENILAMONIU*

Nr. crt.	Inhibitor $\frac{Y}{X}$	Conc. p.p.m.	V_{cor_2}, g/m² h	Indice pen., p mm/an	Eficiență, %
1	$\frac{-C_4H_9}{(C_4H_9)_2PO_4}$	40	0,52	0,58	77,8
		60	0,50	0,35	78,0
2	$\frac{-CH_2CH_2Cl}{Cl}$	40	0,10	0,11	90,0
		60	0,39	0,38	88,0
3	$\frac{-CH_2COOH}{Cl}$	40	0,12	0,13	86,8
		60	0,15	0,16	83,0
4	$\frac{-CH_2COOC_2H_5}{Cl}$	40	0,15	0,176	83,5
		60	0,148	0,150	85,0
5	$\frac{-CH_2COO(C_2H_4O)_nH}{Cl}$	40	0,087	0,095	92,0
		60	0,069	0,075	93,0

* $\left[R-NH(CH_2)_3\overset{+}{\underset{\underset{Y}{|}}{N}}(CH_3)_2\right]X^-$

menului de coroziune fiind, însă, puse în evidență prin metoda polarizării potențiostatice (tabelul 4).

Din analiza comparativă a puterii de inhibare a noilor tenside sintetizate, determinată prin cele trei metode, rezultă faptul că acestea prezintă efecte inhibitoare de coroziune net superioare, atît față de etaloanele consacrate, cît și față de materiile prime, la concentrații de substanță activă mult inferioare. Astfel, sărurile cuaternare de naftenilamoniu prezintă o eficiență de inhibare a coroziunii în mediu de HCl

Tabelul 4

VARIAȚIA CURENTULUI DE COROZIUNE CU CONCENTRAȚIA ȘI CU STRUCTURA SĂRII CUATERNARE DE NAFTENILAMONIU

Nr. crt.	Inhibitor $\frac{Y}{X}$	Conc., p.p.m.	i_{cor}, mA	V_{cor} 10^{+3}, g/m²h	E, %
1	$\frac{-C_4H_9}{(C_4H_9)_2PO_4}$	40	0,5438	0,721	73,28
		60	0,4043	0,5361	80,22
2	$\frac{-CH_2CH_2Cl}{Cl}$	40	0,225	0,303	87,86
		60	0,280	0,371	86,23
3	$\frac{-CH_2COOH}{Cl}$	40	0,257	0,341	87,42
		60	0,322	0,427	84,28
4	$\frac{-CH_2COOC_2H_5}{Cl}$	40	0,3483	0,461	83,01
		60	0,3278	0,4347	84,28
5	$\frac{-CH_2COO(C_2H_4O)_nH}{Cl}$	40	0,180	0,239	91,18
		60	0,096	0,128	95,20

$$V_{cor} = \frac{3600 \times 55{,}8 \cdot i_{cor}}{96500 \times 2 \times S,}$$

unde: i_{cor} este curentul de coroziune, iar S — suprafața probei

$$E\% = \frac{V_{cor} - V'_{cor}}{V_{cor}}$$

unde:

V_{cor} este viteza de coroziune fără inhibitor; iar V'_{cor} —viteza de coroziune în prezența inhibitorului.

15% la concentrații de sub 100 p.p.m., comparativ cu materia primă — diamina și, respectiv, diamina naftenică dimetilată. Chiar la concentrații de 800 p.p.m. mono- și diaminele naftenice—materiile prime—prezintă efecte inhibitoare de coroziune mai slabe decît sărurile cuaternare de naftenilamoniu (tabelul 2).

Concentrația optimă pentru care efectul inhibitor de coroziune determinat de către sărurile cuaternare de naftenilamoniu studiate este maxim, corespunde unui domeniu cuprins între 40 și 60 p.p.m. (fig. 1). Începînd de la concentrația de 20 p.p.m. de sare cuaternară de naftenilamoniu, se remarcă deja o ușoară creștere a eficienței efectului de inhibare a coroziunii pînă la concentrația de 60 p.p.m. Efectul inhibitor de coroziune determinat de mono- și diaminele naftenice nemetilate și metilate crește cu creșterea concentrației acestora și se accentuează în domeniul concentrațiilor de 700—800 p.p.m.

Comparînd eficiența de inhibare a coroziunii clorhidrice determinată de către sărurile cuaternare de naftenilamoniu, determinată prin cele trei metode, rezultă faptul că pentru toate concentrațiile de inhibitor, efectul cel mai bun ($E = 92—95\%$), la concentrații de 40—60 p.p.m., este conferit de către sarea cuaternară de naftenilacetat de polialchilenglicol ($\overline{M} = 200—600$), urmat de sarea cuaternară de naftenilcloretilamoniu (tabelele 1—4).

În seria celor cinci tipuri de săruri cuaternare de naftenilamoniu studiate, privind eficiența de inhibare a coroziunii cu cele mai mici valori le prezintă cele obținute prin cuaternizarea diaminei metilate cu tributilfosfat. Se consideră că acest efect se datorește influenței substituentului de la atomul de azot cuaternar, care în cazul de față este cel mai scurt, deși, în contradicție cu unele date de literatură, anionul fosfat sau alchilfosfat se dovedește că are o mai mică influență în cazul inhibării coroziunii decît natura substituentului de la atomul de azot cuaternar (Y).

Efectul de inhibare a coroziunii determinat de sărurile cuaternare de tipul menționat descrește cu creșterea concentrației peste 100 p.p.m., aspect care se poate datora formării agregatelor micelare. Agregatele micelare formate peste concentrația critică micelară (C_{cm}), avînd un volum mare, pătrund mai greu spre suprafața metalului pe care urmează să se adsoarbă spre a o proteja. Pentru acest motiv se consideră că este indicată utilizarea sărurilor cuaternare de amoniu ca inhibitori de coroziune la concentrații sub C_{cm}, respectiv la concentrații deosebit de mici, comparativ cu inhibitorii de tip aminic. Acest aspect face procesul de inhibare a coroziunii, prin utilizarea sărurilor cuaternare de naftenilamoniu, deosebit de economic.

Din analiza datelor prezentate în tabelele 1—4, se poate remarca, de asemenea, faptul că creșterea eficacității inhibitorului de coroziune se accentuează pe măsură ce crește gradul de asimetrie a acestuia. Astfel, în cazul sării cuaternare de amoniu cu radicalul substituit la atomul de azot cuaternar provenit de la acetat de polialchilenglicol ($\overline{M} = 200—600$), se remarcă o eficiență de inhibare mult mai mare, comparativ cu celelalte săruri cuaternare de naftenilamoniu.

Prin utilizarea metodei polarizării potențiostatice a fost pus în evidență faptul că prezența sărurilor cuaternare de naftenilamoniu în mediul corosiv acționează prin blocarea zonelor catodice, respectiv al suprafețelor expuse coroziunii, cît și prin schimbarea structurii stratului dublu electric, datorită adsorbției cationilor pe suprafața metalului. Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 4, se remarcă faptul că prezența sărurilor cuaternare de amoniu în mediul corosiv mărește panta dreptelor Tafel, deplasîndu-le spre valori mici de curent. Valorile cele mai mici ale curenților de coroziune (i_{cor}) s-au obținut în cazul

sării cuaternare de tip clorură de dimetilacetat de polietilenglicol ($M = 600$) alchilaminăpropilenamoniu, valori corespunzătoare unei eficienţe $E = 92-95\%$, la concentraţii de 40—60 p.p.m.

Comparînd eficienţa inhibitorilor de tip săruri cuaternare de naftenilamoniu în diferite medii alcoolice, în sistemul Fe—HCl (15%) — apă, se remarcă faptul că utilizarea izopropanolului în calitate de solvent conduce la o eficienţă mai mare decît în cazul celorlalţi solvenţi (etanol, butanol etc.), comparabilă cu eficienţa obţinută prin utilizarea sărurilor cuaternare de naftenilamoniu pure. Acest aspect prezintă importanţă practică şi economică, întrucît sărurile cuaternare de amoniu menţionate pot fi utilizate în stare brută, aşa cum rezultă din sinteză, fără a mai fi necesară o purificare suplimentară prin îndepărtarea totală a solventului utilizat în procesul de cuaternizare ca mediu de reacţie.

Concluzii

S-au sintetizat cinci tipuri de săruri cuaternare de naftenilamoniu şi s-a testat puterea de inhibare a coroziunii acestora, la diferite concentraţii de tensidă, în mediu de HCl 15% şi în prezenţa sau absenţa unor solvenţi, în comparaţie cu materia primă—amine sau diamine naftenice metilate.

Sărurile cuaternare de naftenilamoniu prezintă o eficienţă de inhibare a coroziunii mai mare sau comparabilă cu a inhibitorilor consacraţi, dar la concentraţii mult mai mici, respectiv sub 100 p.p.m., faţă de 500—800 p.p.m. sau chiar mai mult.

Sărurile cuaternare de naftenilamoniu sînt substanţe solubile în apă la concentraţii mai mici decît C_{cm} şi sînt inhibitori eficienţi de coroziune pentru sistemele formate din HCl 15%—H_2O la concentraţii de 40—60 p.p.m. Ele prezintă o eficienţă de inhibare a coroziunii şi în mediu de alcool izopropilic, fapt pentru care sînt recomandate a fi utilizate chiar în stare brută, respectiv aşa cum rezultă din sinteză.

Sărurile cuaternare de naftenilamoniu care conţin radicalul acetat de polialchilenglicol ($\overline{M}$ 200—600) ataşat la atomul de azot cuaternar prezintă cea mai mare eficienţă de inhibare a coroziunii (92—95%).

Bibliografie

1. DRIMUŞ, I. şi LUPU, A.. Rev. Chim., **28**, nr. 11, 1977, p. 1073.
2. DRIMUŞ, I., ILIUŢĂ, I. şi LUPU, A.. Rev. Chim. **28**, nr. 8, 1977, p. 875.
3. DRIMUŞ, I. şi ILIUŢĂ, I. Brevet R.S.R. nr. 62551, 1976.
4. CREŢU, S. şi POPESCU, B.. Rev. Chim. **33**, nr. 2, 1982, p. 177.
5. ILIUŢĂ, I., CREŢU, S., AVRAM, R. şi BRÎNZOI, V., Congresul al II-lea de chimie, Bucureşti, sept. 1981, poster 26, Secţ. Chimie Organică.
6. AVRAM, R., ILIUŢĂ, I., CREŢU, S. şi BULEARCĂ, M., Buletin I.P.B., XLIV, nr. 2, 1982, p. 47.
7. CREŢU, S., REDEŞ, A. şi ILIUŢĂ, I., Brevet R.S.R. nr. 82559, 1981.
8. CREŢU, S., ILIUŢĂ, I., AVRAM, R. şi CRÎNGUŞ, E., Brevet R.S.R. nr. 82557, 1981.
9. CREŢU, S., ILIUŢĂ, I. şi BARTHA, O. Brevet R.S.R. nr. 79776, 1980.
10. CREŢU, S., ILIUŢĂ, I., AVRAM, R. şi BARTHA, O., Brevet R.S.R. nr. 79775, 1980.
11. *** Brevet Franţa nr. 1599789, 1968.
12. *** Brevet U.R.S.S., nr. 216014, 1967.
13. *** Brevet S.U.A., nr. 3869483, 1975.
14. *** Brevet S.U.A., nr. 3925556, 1975.
15. *** Brevet R.F.G., nr. 2250133, 1972.

Intrat în redacţie: 5.IX.1983

recenzii

* * * Laser Applications in Chemistry. **Aplicaţiile laserilor în chimie.** (Ed. K. L. Kompa şi J. Wanner). Plenum Press, New York and London, 1984, 273 pag.

Volumul reuneşte lecţiile şi seminariile prezentate la Institutul de Studii Fundamentale din San Miniato (Italia), în perioada 27 iunie — 11 iulie 1982. Aplicaţiile laserilor în chimie acoperă un domeniu larg, de la utilizarea laserilor ca surse de radiaţie electromagnetică pentru diverse metode spectroscopice de investigare şi pînă la studiul reacţiilor induse de interacţiunea fasciculului laser cu materia.

În acord cu diversele aplicaţii ale laserilor în chimie, cartea este divizată în patru capitole. Primul capitol, intitulat „Laseri şi alte surse luminoase" grupează patru lucrări care au drept obiect utilizarea diverselor tipuri de laser (laseri cu gaz, laseri cu medii active solide, laseri cu gaz de înaltă presiune, laseri cu coloranţi etc.) ca surse de radiaţie electromagnetică. Avantajul utilizării laserilor ca sursă de radiaţie electromagnetică monocromatică de densitate energetică mare permite activări selective ale moleculelor, realizarea excitaţiilor multifotonice, şi aplicarea unui control spaţial şi temporal bine detaliat asupra sistemelor studiate. O atenţie deosebită este acordată diverselor utilizări ale laserilor acordabili într-o bandă largă de energii.

Un alt avantaj al laserilor îl constituie rezoluţia temporală deosebit de mare, ceea ce permite studiul proceselor dinamice intramoleculare. Utilizarea radiaţiei sincrotronice permite realizarea unor metode spectrometrice rezolvate în timp la scale de timp foarte mici, de ordinul 10^{-9} s.

Cel de-al doilea capitol se intitulează „Aplicaţiile laserilor în chimia analitică" şi este constituit din cinci lucrări. Acestea au drept obiect studiul absorbţiei radiaţiei laser şi aplicaţiile acestui fenomen în analiza elementară şi moleculară, studiul fluorescenţei atomice excitată prin radiaţie laser, care poate detecta concentraţii mici de substanţe (aproximativ 60 atomi/cm^3), studiul proceselor de ionizare multifotonică, care permite detectarea unui singur atom, precum şi şi studiul tehnicilor spectroscopice neliniare.

Cel de-al treilea capitol, „Studii dinamice şi spectroscopice", reuneşte 14 lucrări care au drept obiect spectroscopii Döppler multifotonice, rezonanţe magnetice pe sisteme iradiate cu laseri, spectroscopii Raman, urmărind procesele de excitare a mişcărilor de vibraţie şi/sau rotaţie, fotodisocierea, ionizarea, procesele multifotonice, cineticile de reacţie, precum şi modul în care energia cedată de radiaţia electromagnetică incidentă este transformată între moleculele studiate. Majoritatea lucrărilor au abordat cazul proceselor de ciocnire monomoleculară, deoarece procesele bimoleculare sînt mult mai complexe şi incomplet elucidate.

Ultimul capitol se intitulează „Unele sinteze induse de laseri" şi conţine patru lucrări care au drept scop prezentarea utilizărilor laserilor în procese care au loc prin intermediul radicalilor liberi, studiul metodelor de utilizare a diverşilor laseri pentru a induce reacţii de descompunere selectivă, precum şi fotoiniţierea reacţiilor catalizate de metale tranziţionale.

Cartea conţine numeroase aplicaţii ale laserilor în chimie constituind, şi datorită unei bibliografii deosebit de bogate, un excelent material pentru fizicienii şi chimiştii angajaţi în acest nou domeniu de investigare.

S. COCA

ION TĂNASE
IULIANA VARTIRES
NICOLAE D. TOTIR
CONSTANTIN LUCA

Posibilităţi de determinare a urmelor de mangan prin voltametrie de stripping anodic

C.Z.: 543.257.546.711

S-a elaborat o metodă pentru determinarea urmelor de mangan (II) din reactivi de înaltă puritate în domeniul de concentraţii 10^{-7}—10^{-9} M, utilizînd voltametria la stripping anodic. Metoda permite dozarea manganului pe întreg domeniul de concentraţii stabilit, cu o precizie de 7%.

A new method for determining the mangan (II), from high purity chemicals in the concentration range 10^{-7}—10^{-9} M has been developed by using anodic stripping voltametry. The method allows mangan determination in the mentioned concentration range, with a precision of 7%.

Разработан метод определения следов марганца (II) в реактивах высокой чистоты в области концентраций 10^{-7}—10^{-9} М используя вольтаметрию анодного стриппинга. Метод позволяет дозировать марганец во всей данной области концентраций с точностью 7%.

Rezultatele obţinute prin polarografie în curent alternativ sinusoidal [1, 2] au permis cunoaşterea comportării electrochimice a ionului Mn^{2+} pe electrodul picurător de mercur, în soluţii apoase, precum şi posibilitatea dozării acestui ion în domeniul de concentraţii 10^{-4}—10^{-7} mol·dm^{-3}. Pentru coborîrea limitei de detecţie sub $1 \cdot 10^{-7}$ mol·dm^{-3}, la dozarea manganului cu ajutorul metodelor electrochimice, s-a apelat la utilizarea voltametriei de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal şi a voltametriei de stripping anodic cu baleiaj liniar.

În literatura de specialitate există indicaţii cu privire la determinarea manganului prin voltametrie de stripping, aceasta putîndu-se efectua atît prin stripping anodic, cît şi prin stripping catodic. Astfel, Monien, Martin şi Haerdi [3] au elaborat o metodă de dozare a manganului prin voltametrie de stripping cu electrozi staţionari de mercur, cu limita de sensibilitate de 1ng·cm^{-3} şi o precizie de 12,7%, făcînd posibilă aplicarea acesteia la analiza produselor farmaceutice. De asemenea, Kaplin şi Mamantova [4], folosind voltametria de stripping anodic, au stabilit procedee de dozare a amestecurilor Mn–Zn, Mn–Cd şi Mn–Sn, iar Masohiro Komatsu [5] a dozat manganul prin voltametrie de stripping, stabilind o limită de detecţie de 0,01 p.p.m., în prezenţă de Cd, Ni, Zn şi Sb. Harbankova, Dolezal şi Masin [6], Huber şi Lemert [7] au stabilit metode de dozare a manganului prin voltametrie de stripping anodic în domeniul de concentraţii de 10^{-9} mol·dm^{-3}, folosind drept electrod de lucru un electrod din platină rotitor.

Dr. chim. ION TĂNASE şi prof. dr. doc. chim. CONSTANTIN LUCA Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. IULIANA VARTIRES, şi dr. chim. NICOLAE D. TOTIR ICECHIM — Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică.

Electrozii de grafit sînt potriviţi pentru preconcentrarea manganului sub formă de $MnO_2 \cdot x\ H_2O$ [8], recomandîndu-se în acest sens un mediu de NH_4Cl 0,5 mol·dm^{-3} + NH_4OH 0,5 mol·dm^{-3} şi un potenţial de preelectroliză cuprins între +0,4 şi +0,5 V, faţă de electrodul de calomel saturat. Au fost utilizaţi şi electrozi din pastă de cărbune [9] ca electrozi de lucru pentru determinarea manganului prin stripping catodic în $(NH_4)_2SO_4$ 2 mol·dm^{-3}, la $pH = 5$. Strippingul catodic a fost urmărit şi coulometric [10], cînd a fost determinat la concentraţii de sub $1 \cdot 10^{-8}$ mol·dm^{-3}. Sensibilitatea determinărilor cu electrozi de platină rotitori este mai ridicată decît în cazul electrozilor din platină staţionari [11].

Rezumînd datele existente în literatura de specialitate, se poate arăta că există două moduri de abordare care pot fi utilizate pentru determinarea manganului prin stripping electrochimic:

1) preconcentrarea ca metal:

$$Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^0(Hg),$$

şi strippingul anodic:

2) preconcentrarea în forma hidratată a MnO_2:

$$Mn^{2+} \overset{ox.}{\rightleftharpoons} Mn^{4+} \overset{hidr.}{\rightleftharpoons} MnO_2 x H_2O$$

şi strippingul catodic.

Pentru determinarea manganului la concentraţii sub $1 \cdot 10^{-7}$ mol·dm^{-3}, în această lucrare s-a optat pentru primul mod de abordare, datorită avantajelor pe care le prezintă electrodul capilar de mercur cu picătură suspendată în determinările prin stripping anodic, utilizîndu-se voltametria de stripping anodic cu baleiaj liniar şi voltametria de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal.

Partea experimentală

Măsurătorile prin voltametrie de stripping anodic cu baleiaj liniar, cît şi cele prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal au fost efectuate cu ajutorul unui ansamblu polarografic cu trei electrozi, tip PRG3 Tacussel, a cărui schemă de principiu a fost prezentată într-o altă lucrare [12]. Celula utilizată, avînd capacitatea de 20 cm^3 şi manta exterioară de termostatare, a fost confecţionată din cuarţ, pentru a se evita erorile cauzate de fenomenele de adsorbţie pe pereţi sau de eliberarea de ioni în soluţie. Electrodul de lucru şi cel auxiliar au fost fixaţi în capacul celulei şi plasaţi la circa 2 cm deasupra agitatorului magnetic, distanţă la care agitarea este mai uniformă [13].

Drept electrod de lucru s-a folosit un electrod capilar de mercur cu picătură suspendată, confecţionat dintr-un capilar polarografic cu diametrul de 0,1 mm, sudat la un mic rezervor din sticlă (2 cm^3), prevăzut în interior cu un piston şi acţionat cu ajutorul unui şurub micrometric. Picăturile de mercur de o anumită dimensiune s-au obţinut prin rotirea şurubului micrometric cu un anumit număr de diviziuni. Ca electrod auxiliar s-a folosit un fir de platină spiralat, avînd o suprafaţă activă mult mai mare decît cea a electrodului de lucru, iar ca electrod de referinţă s-a folosit un electrod saturat de calomel Radiometer, tip 401K, plasat în exteriorul celulei şi legat de aceasta printr-o punte de electrolit indiferent.

Măsurătorile au fost efectuate în condiţii riguros controlate de temperatură, la 25 $\pm$ 0,1°C. Îndepărtarea urmelor de oxigen dizolvat în soluţia de testat s-a realizat prin barbotarea unui curent de argon purificat, timp de 15 min., înaintea fiecărei măsurători.

Substanţele utilizate pentru prepararea soluţiilor au fost de înaltă puritate, tip Aristar BDH sau standarde spectrografice Mathey Johnson, iar apa folosită pentru prepararea soluţiilor şi spălarea sticlăriei de lucru a fost tetradistilată, ultima distilare efectuîndu-se într-o instalaţie confecţionată din cuarţ.

Rezultate şi discuţii

Bazele teoretice ale voltametriei de stripping anodic cu baleiaj liniar au fost prezentate în diferite lucrări [14, 15]. Trăsăturile de bază ale curbelor de stripping în curent alternativ sinusoidal, precum şi dependenţa parametrică a acestora pot fi exprimate pe baza teoriei voltametriei în curent alternativ sinusoidal [16—19]. Etapele de preelectroliză şi de echilibrare decurg în mod asemănător voltametriei de stripping anodic cu baleiaj liniar. În etapa de redizolvare, spre deosebire de voltametria de stripping anodic cu baleiaj liniar, în care se baleiază o rampă anodică de potenţial şi se înregistrează curentul de stripping, în voltametria de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal, potenţialul aplicat interfeţei electrod-soluţie este de forma:

$$E_i = E + vt + \Delta E \sin \omega t. \quad (1)$$

unde:

E este potenţialul continuu aplicat electrodului;
ΔE — amplitudinea tensiunii alternative suprapuse;
v — viteza de baleiaj. Cînd viteza de baleiaj este mică în comparaţie cu viteza de variaţie a tensiunii alternative sinusoidale aplicate, armonica fundamentală a curentului maxim de pic rezultat la stripping poate fi scrisă sub forma [19, 20]:

$$i_p = \frac{n^2F^2AD^{1/2}\omega^{1/2}C\Delta E}{RT} G(\omega, \lambda) F(t) \text{ sech } j/2. \sin(\omega t + \varnothing) \quad (2)$$

cu:

$$G(\omega, \lambda) = \left\{ \frac{2}{1 + \left(1 + \left[\frac{(2\quad)^{1/2}}{\quad}\right]\right)^2} \right\}^{1/2} \quad (3)$$

$$\chi = \frac{k_s(e^{\beta} + e^{-\alpha})}{D^{1/2}} \quad (4)$$

$$D = D_{ox}^{\beta} D_{red}^{\alpha} \quad (5)$$

$$j = \frac{nF}{RT}\left(E_p - E_{1/2}^r\right) \quad (6)$$

$$\varnothing = \text{ctg}^{-1}\left[1 + \frac{(2\omega)^{1/2}}{\lambda}\right] \quad (7)$$

$$F(t) = 1 + \frac{(\beta e^j - \alpha) D^{1/2}}{k_s e^{\beta}} i_p \quad (8)$$

unde:

E_p este potenţialul de pic;
$E_{1/2}^r$ — potenţialul de semiundă reversibilă;
$\varnothing$ — unghiul de fază al curentului faradaic alternativ;
k_s — constanta de viteză standard pentru reacţia anodică de electrod;
α şi β — coeficienţii de transfer anodic şi, respectiv, catodic;
i_p — curentul de pic în curent continuu.

Cînd procesul transferului de sarcină se realizează rapid ($k_s \geqslant 0{,}1$ cm·s^{-1} şi $(2\omega)^{1/2}/\lambda \geqslant 0{,}01$), E_p coincide cu $E_{1/2}$, în timp ce $G(\omega,\lambda)$ şi $F(t)$ tind către valori egale cu unitatea, iar curentul faradaic va fi defazat cu 45° faţă de tensiunea alternativă aplicată. Parametrii cinetici de electrod din $G(\omega,\lambda)$ şi $F(t)$ determină curentul de pic, potenţialul de pic şi lărgimea voltamogramelor de stripping în curent alternativ sinusoidal.

Din relaţia (2) se poate observa că o serie de parametri care caracterizează procesul de electrod afectează sensibilitatea şi rezoluţia în analiza multielement. Astfel, componenta în fază a curentului faradaic este proporţională cu n^2, F^2, A, C_{red}, $\omega^{1/2}$ şi ΔE. Valoarea lui C_{red} şi, deci, eficienţa electrodepunerii depind de coeficientul transferului de masă, de raza picăturii de mercur, de timpul de electrodepunere, de geometria celulei, care devine importantă atunci cînd raportul dintre aria electrodului şi volumul soluţiei este mai mare. În continuare se va prezenta un studiu experimental al unora dintre parametrii amintiţi, care afectează sensibilitatea şi selectivitatea determinării manganului, în vederea elaborării unei metode de dozare a acestuia din reactivi de uz electronic, folosind voltametria de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal.

Alegerea electrolitului indiferent. Natura şi puritatea electrolitului indiferent în care se face electrodepunerea, cît şi dizolvarea anodică reprezintă o condiţie primordială pentru obţinerea unei sensibilităţi şi reproductibilităţi înalte şi evitarea diferitelor interferenţe. Atît procesul de electrodepunere, cît şi dizolvarea anodică sînt puternic influenţate de natura electrolitului indiferent, de urmele de impurităţi metalice, de agenţi superficiali activi, de urmele de agenţi complexanţi.

Avîndu-se în vedere rezultatele obţinute privind comportarea ionului manganos la electrodul picurător de mercur [1], cît şi la determinarea acestuia prin polarografie în curent alternativ sinusoidal [2], au fost aleşi, drept electroliţi indiferenţi pentru dozarea manganului prin voltametrie de stripping anodic, KCl 0,1 mol·dm^{-3}, KNO_3 0,1 mol·dm^{-3}, $NaClO_4$ 0,1 mol·dm^{-3} şi CH_3COONa 0,1 mol·dm^{-3}. În figura 1 sînt prezentate voltamogramele de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal pentru $2\cdot10^{-6}$ mol·dm^{-3} Mn^{2+} în cei patru electroliţi indiferenţi aleşi, din care se poate observa că numai în cazul acetatului de sodiu, la acest nivel de concentraţii, voltamograma de stripping nu este simetrică, deci în aceste condiţii experimentale, folosirea acetatului de sodiu ca electrolit indiferent reduce mult selectivitatea metodei.

Alegerea potenţialului de preelectroliză: una dintre primele probleme importante ale etapei de preelectroliză. În general, este suficient ca această valoare să fie mai negativă cu 300—400 mV decît valoarea potenţialului de semiundă polarografic, $E_{1/2}$, al ionului de determinat în mediul respectiv. Totuşi, se pot întîlni abateri de la această regulă, în cazul anumitor reacţii de electrod, în care este modificată structura stratului dublu electric de către fenomenele de adsorbţie sau de alte fenomene, sau cînd gradul de reversibilitate al reacţiei de electrod este scăzut. Din aceste motive, este necesar ca de fiecare dată să se verifice experimental efectul potenţialului de preelectroliză ales asupra înălţimii picurilor de stripping, atît în cazul voltametriei de stripping anodic cu baleiaj liniar, cît şi în cazul voltametriei de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal. În figura 2 se prezintă modul de variaţie a curentului maxim de pic la

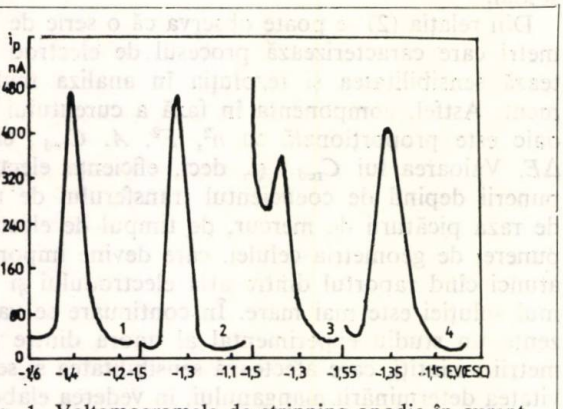


Fig. 1. Voltamogramele de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal pentru 2.10^{-6} mol.dm.$^{-3}$ Mn în: *1* — KCl; *2* — KNO_3; *3* — CH_3COONa şi *4* — $NaClO_4$.

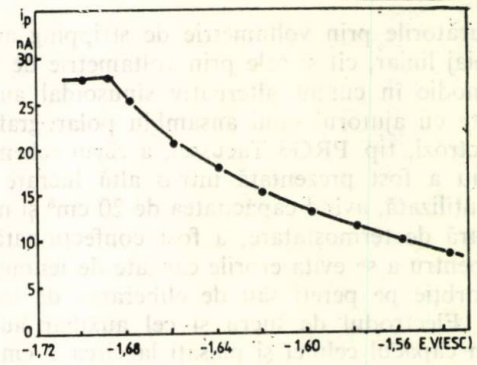


Fig. 2. Variaţia curentului maxim de pic la redizolvarea manganului, în funcţie de potenţialul de preelectroliză, E_e, în KCl 0,1 mol.dm.$^{-3}$ $\Delta E = 10$ mV, $\varnothing = 0°$, $\nu = 50$ Hz, $t_{dezaer.} = 30$ min., $t_{dep.} = 10$ min, $t_{echilib.} = 30$ s, viteza de baleiaj = 300 mV. min.$^{-1}$

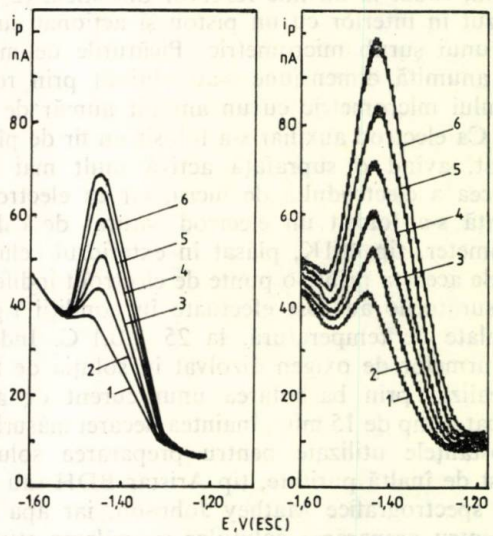


Fig. 3. Voltamogramele de stripping anodic înregistrate pentru 5.10^{-8} mol. dm^{-3} în KCl 0,1 mol. dm^{-3} prin: (*a*) voltametrie de stripping cu baleiaj liniar; (*b*) voltametrie de stripping în curent alternativ sinusoidal, la diferiţi timpi de preelectroliză: *1* — 5 min; *2* — 10 min; *3* — 15 min; *4* — 20 min; *5* — 25 min, *6* — 30 min $E_e = -1{,}70$ V, $\Delta E = 10$ mV, $\varnothing = 0°$, $\upsilon = 50$ Hz, $t_{echilib.} = 30$ s, viteza de baleiaj = 300 mV. min.$^{-1}$

redizolvarea anodică a manganului, la o concentraţie a acestuia în soluţie de $5\cdot10^{-8}$mol·dm^{-3}, atunci cînd potenţialul de electrodepunere este ales în domeniul —1,540 V, la —1,700 V faţă de electrodul saturat de calomel, în KCl 0,1 mol·dm^{-3}, ca electrolit indiferent. Este evident că, în aceleaşi condiţii de lucru, curenţii maximi de pic cei mai intenşi se obţin atunci cînd potenţialul de electrodepunere este ales în domeniul —1,68, la —1,70 V, faţă de electrodul de calomel saturat, motiv pentru care s-a considerat că pentru determinarea manganului prin voltametrie de stripping anodic sub cele două variante, atunci cînd se utilizează drept electrolit indiferent KCl 0,1 mol·dm^{-3}, să se utilizeze pentru potenţialul de electrodepunere valoarea $E_e = -1{,}70$ V, faţă de electrodul de calomel saturat.

Timpul de preelectroliză. Eficiența etapei de preelectroliză și, deci, sensibilitatea metodei depind de timpul de preelectroliză; prin urmare, sensibilitatea poate fi mărită prin creșterea timpului de preelectroliză. Voltamogramele obținute la redizolvarea manganului pentru diferiți timpi de electrodepunere, între 5 și 30 min. sînt prezentate în figura 3, pentru o concentrație de $5 \cdot 10^{-8}$mol·dm^{-3}, comparativ, prin voltametrie de stripping anodic cu baleiaj (*a*) și prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal (*b*). Este evident faptul că, pentru dozarea manganului la o concentrație de $5 \cdot 10^{-8}$mol·dm^{-3}, timpul optim de preelectroliză este de ordinul a 20—30 min. De asemenea, este evidentă și creșterea în sensibilitate adusă de aplicarea semnalului alternativ sinusoidal, în condiții identice de lucru.

Frecvența tensiunii alternative aplicate. Ca și în polarografia în curent alternativ sinusoidal, ecuația (2) dă o dependență liniară a curentului maxim de pic rezultat la redizolvarea anodică, de $\omega^{1/2}$. Radhakrishnan [18] arată că această dependență liniară se menține pînă la aproximativ 400 Hz, pentru procese de electrod cu un înalt grad de reversibilitate. În cazul determinării manganului, fiind vorba de un proces cvasireversibil de electrod, dependența liniară a curentului maxim de pic se menține doar la frecvențe scăzute, sub 100 Hz, lucru evident și din tabelul 1.

Creșterea frecvenței tensiunii alternative conduce, ca și în polarografia în curent alternativ sinusoidal, la creșterea curentului capacitiv, creștere care este aproape liniară pe tot domeniul de frecvențe abordat.

Tabelul 1

DEPENDENȚA CURENTULUI MAXIM DE PIC DE FRECVENȚA TENSIUNII ALTERNATIVE APLICATE. $C_{Mn} = 5 \cdot 10^{-8}$ mol. dm^{-3}, $E_e = -1{,}70$ V, $\Delta E = 10$ mV, $t_{dep.} = 25$ min.

Nr. crt.	Hz	1/2	i_p, nA
1	20	11,2	23,00
2	40	15,8	26,00
3	50	17,7	28,00
4	60	19,4	29,50
5	80	22,4	31,00
6	100	25,0	30,50
7	150	30,6	29,00

Amplitudinea tensiunii alternative aplicate. Relația (2) indică o dependență liniară a curentului maxim de pic în funcție de amplitudinea tensiunii alternative aplicate. În determinările prin stripping anodic, această dependență liniară se menține pentru valori relativ scăzute ale acestei amplitudini, sub 25 mV. În figura 4 sînt prezentate voltamogramele de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal la diferite amplitudini ΔE cuprinse între 5 și 25 mV, pentru o concentrație de $5 \cdot 10^{-8}$mol·dm^{-3}, Mn. Se poate observa că, odată cu creșterea curentului maxim de pic, crește aproape liniar și curentul capacitiv cu creșterea lui ΔE.

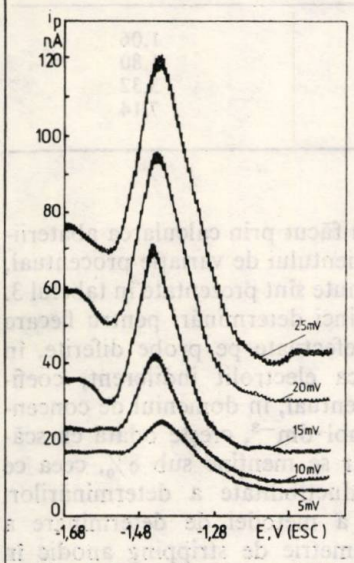


Fig. 4. Dependența curentului maxim de pic de amplitudinea tensiunii alternative aplicate, ΔE, la striparea manganului: $C_{Mn} = 5 \cdot 10^{-8}$ mol. dm^{-3}, $\upsilon = 50$ Hz, $\varnothing = 0°$, $E_e = -1{,}70$ V, $t_{dezaer.} = 30$ min, $t_{echilbr.} = 30$ s, $t_{dep.} = 15$ min *1* — $\Delta E = 5$ mV; *2* — $\Delta E = 10$ mV; *3* — $\Delta E = 15$ mV; *4* — $\Delta E = 20$ mV; *5* — $\Delta E = 25$ mV.

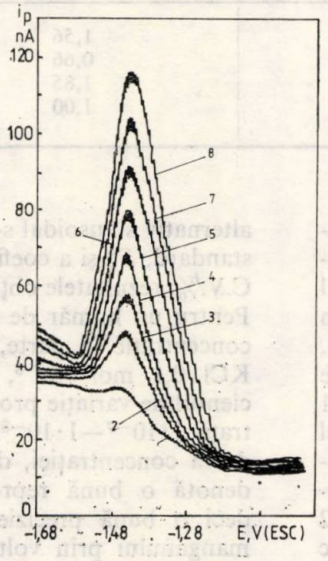


Fig. 5. Voltamogramele de stripping anodic obținute la diferite concentrații de mangan în domeniul 10^{-8}mol. dm^{-3}, în KCl 0,1 mol. dm^{-3}, prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal: $E_e = -1{,}70$ V, $\Delta E = 25$ mV, $\upsilon = 50$ Hz, $\varnothing = 0°$, $t_{dep.} = 30$ min, viteza de baleiaj = 300 mV min^{-1}; *1* — fond; *2*—1, 10^{-8} mol. dm^{-3} *3*—2.10^{-8} mol. dm^{-3} Mn; *4* — 3,10^{-8} mol. dm^{-3} Mn; *5* — 4,10^{-8} mol. dm^{-3}Mn; *6* — 5. 10^{-8}mol. dm^{-3}Mn; *7* — 6,10^{-8}mol. dm^{-3} Mn, *8* — 7.10^{-8}mol. dm^{-3}Mn.

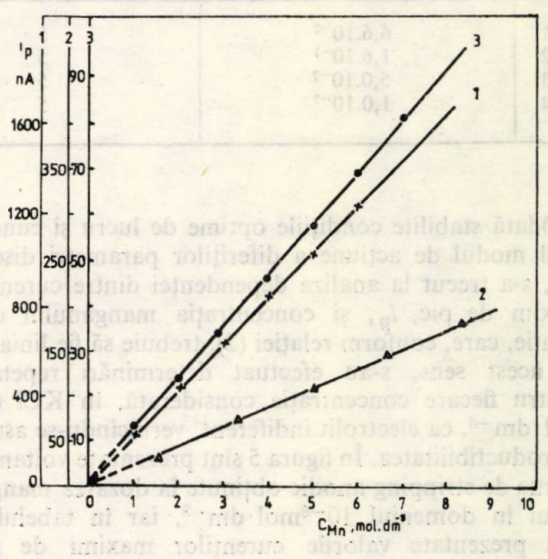


Fig. 6. Graficul de etalonare pentru determinarea manganului prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal, în KCl 0,1 mol. dm^{-3}, ca electrolit indiferent: *1* — $C_{Mn} \cdot 10^6$mol. dm^{-3}; *2*—$C_{Mn} \cdot 10^7$mol. dm^{-3}; *3*—$C_{Mn} \cdot 10^8$mol. dm^{-3}.

Tabelul 2

VALORILE CURENTULUI MAXIM DE PIC PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII ALE MANGANULUI, OBȚINUTE PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT ALTERNATIV SINUSOIDAL

Nr. crt.	C_{Mn}, mol.dm^{-3}	i_p, nA	Observații
1	$1 \cdot 10^{-6}$	246	$t_{dep.} = 10$ min, $E_e = -1{,}70$ V, $\Delta E = 10$ mV, $\nu = 50$ Hz, $\varphi = 0^0$, viteza de baleiaj = 300 mV. min^{-1}
2	$2 \cdot 10^{-6}$	440	
3	$3 \cdot 10^{-6}$	640	
4	$4 \cdot 10^{-6}$	830	
5	$5 \cdot 10^{-6}$	1020	
6	$6 \cdot 10^{-6}$	1230	
7	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	37	$t_{dep.} = 15$ min, $E_e = -1{,}70$ V, $\Delta E = 20$ mV, $\nu = 50$ Hz, $\varphi = 0^0$, viteza de baleiaj = 300 mV. min^{-1}
8	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$	72	
9	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	108	
10	$6{,}6 \cdot 10^{-7}$	146	
11	$8{,}3 \cdot 10^{-7}$	182	
12	$1 \cdot 10^{-8}$	14	$t_{dep.} = 30$ min, $E_e = -1{,}70$ V, $\Delta E = 25$ mV, $\nu = 50$ Hz, $\varphi = 0°$, viteza de baleiaj = 300 mV. min^{-1}
13	$2 \cdot 10^{-8}$	24	
14	$3 \cdot 10^{-8}$	33	
15	$4 \cdot 10^{-8}$	46	
16	$5 \cdot 10^{-8}$	57	
17	$6 \cdot 10^{-8}$	69	
18	$7 \cdot 10^{-8}$	81	

Tabelul 3

VALORILE ABATERII-STANDARD ȘI ALE COEFICIENTULUI DE VARIAȚIE PROCENTUAL, OBȚINUTE LA DETERMINAREA MANGANULUI PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT ALTERNATIV SINUSOIDAL

Nr. crt.	c_{Mn}, mol·dm^{-3}	Nr. de determinări n	Abaterea-standard, S_x	Coeficient de variație, %
1	$6{,}6.10^{-7}$	5	1,56	1,06
2	$1{,}6.10^{-7}$	5	0,66	1,80
3	$5{,}0.10^{-7}$	5	1,85	3,32
4	$1{,}0.10^{-7}$	5	1,00	7,14

Odată stabilite condițiile optime de lucru și cunoscînd modul de acțiune a diferiților parametri discutați, s-a trecut la analiza dependenței dintre curentul maxim de pic, i_p, și concentrația manganului din soluție, care, conform relației (2), trebuie să fie liniară. În acest sens, s-au efectuat determinări repetate pentru fiecare concentrație considerată, în KCl 0,1 mol·dm^{-3}, ca electrolit indiferent, verificîndu-se astfel reproductibilitatea. În figura 5 sînt prezentate voltamograme de stripping anodic obținute la dozarea manganului în domeniul 10^{-8}mol·dm^{-3}, iar în tabelul 2 sînt prezentate valorile curenților maximi de pic obținute pentru domeniul de concentrații $6 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-8}$mol·dm^{-3}Mn. Pe baza acestor rezultate s-a întocmit graficul de etalonare pentru determinarea manganului în domeniile de concentrații de 10^{-6}; 10^{-7} și 10^{-8}mol·dm^{-3} Mn în KCl 0,1mol·dm^{-3}, ca electrolit indiferent, (fig. 6). Din figura 6 rezultă o dependență liniară între i_p și C_{Mn} în domeniile de concentrații abordate, ceea ce permite dozarea manganului folosind acest grafic de etalonare, cît și metoda adaosului-standard.

Aprecierea preciziei metodei de determinare a manganului prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal s-a făcut prin calcularea abaterii-standard, $S_{\bar{x}}$ și a coeficientului de variație procentual, C.V.%; rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3. Pentru un număr de cinci determinări pentru fiecare concentrație în parte, efectuate pe probe diferite, în KCl 0,1 mol·dm^{-3}, ca electrolit indiferent, coeficientul de variație procentual, în domeniul de concentrații $1 \cdot 10^{-7}$—$1 \cdot 10^{-8}$mol·dm^{-3}, crește odată cu scăderea concentrației, dar se menține sub 8%, ceea ce denotă o bună reproductibilitate a determinărilor, deci o bună precizie a metodei de determinare a manganului prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal.

În vederea stabilirii selectivității metodei, s-a studiat influența următorilor cationi: Cu^{2+}, Pb^{2+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} și H^+, la rapoartele de concentrații: 1:1; 1:10; 1:100; 1:1000. Acești cationi nu produc modificări asupra voltamogramei de stripping a manganului la rapoartele de concentrații considerate, avînd potențiale de electroreducere mult mai pozitive, sau electrolitul indiferent utilizat nu este convenabil pentru electrodepunerea acestora. Ca și în cazul determinării manganului prin polarografie în curent alternativ sinusoidal [2], produc inter-

Tabelul 4

REZULTATELE OBȚINUTE LA DETERMINAREA Mn DIN REACTIVI DE UZ ELECTRONIC PRIN VOLTAMETRIE DE STRIPPING ANODIC ÎN CURENT ALTERNATIV SINUSOIDAL

Nr. crt.	Proba	C_{Mn} în probă, mol.dm.$^{-3}$	C_{Mn}, mol.dm.$^{-3}$	S_x	C.V. %	Conținut max. adm. de Mn în reactivi Aristar	Conținut max. adm. de Mn în reactivi MOS Selec.
1	Clorură de potasiu 0,1 M Anala R BDH	$1{,}64\cdot10^{-8}$ $1{,}53\cdot10^{-8}$ $1{,}26\cdot10^{-8}$ $1{,}82\cdot10^{-8}$ $1{,}60\cdot10^{-8}$ $1{,}47\cdot10^{-8}$	$1{,}55\cdot10^{-8}$ (0,85 p.p.b.)	0,0737	4,75	—	—
2	Acid azotic Aristar BDH	$3{,}01\cdot10^{-8}$ $2{,}60\cdot10^{-8}$ $3{,}36\cdot10^{-8}$ $2{,}46\cdot10^{-8}$	$2{,}85\cdot10^{-8}$ (1,56 p.p.b.)	0,2074	7,24	5 p.p.b.	—
3	Acid azotic MOS Selectipur Merck	$3{,}13\cdot10^{-8}$ $2{,}54\cdot10^{-8}$ $3{,}77\cdot10^{-8}$ $2{,}73\cdot10^{-8}$	$3{,}04\cdot10^{-8}$ (1,67 p.p.b.)	0,2718	8,94	—	20 p.p.b.
4	Alcool etilic I.C.C.F.	$1{,}38\cdot10^{-8}$ $1{,}70\cdot10^{-8}$ $1{,}34\cdot10^{-8}$ $1{,}06\cdot10^{-8}$	$1{,}37\cdot10^{-8}$ (0,75 p.p.b.)	0,1310	9,56	5 p.p.b.	10 p.p.b.
5	Acetonă I.C.C.F.	$4{,}28\cdot10^{-8}$ $4{,}35\cdot10^{-8}$ $5{,}50\cdot10^{-8}$ $4{,}83\cdot10^{-8}$	$4{,}87\cdot10^{-8}$ (2,67 p.p.b.)	0,2280	4,69	5 p.p.b.	10 p.p.b.
6	Acid azotic Întreprinderea Chimică-Dudești	$1.53\cdot10^{-8}$ $1{,}31\cdot10^{-8}$ $1{,}21\cdot10^{-8}$ $1{,}20\cdot10^{-8}$	$1{,}31\cdot10^{-8}$ (7,20 p.p.b.)	0,0766	5,85	5 p.p.b.	20 p.p.b.

ferențe numai H^+ și Co^{2+}, la un raport de concentrații mai mare de 1:10. Și în acest caz, interferența protonului poate fi evitată lucrîndu-se la un $pH = 5$.

Din datele experimentale obținute rezultă că metoda de determinare a manganului prin voltametrie de stripping anodic este deosebit de selectivă, manganul putînd fi determinat în prezența cationilor mai frecvent întîlniți în reactivii de uz electronic (Cu, Pb, Fe, Cd, Zn, Sn, Ni). Comparînd voltametria de stripping anodic convențională cu voltametria de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal, cu măsurarea curentului în fază, folosite la determinarea manganului, se poate arăta că tehnica în curent alternativ aduce o îmbunătățire în buna definire a picurilor, ridicînd specificitatea și sensibilitatea în analiza multielement. De asemenea, tehnica în curent alternativ aduce o îmbunătățire a sensibilității cu aproape un ordin de mărime; pentru tehnica convențională s-a stabilit ca limită de detecție $1\cdot10^{-8}$mol·dm^{-3} Mn, în timp ce pentru tehnica în curent alternativ aceasta este de $4\cdot10^{-9}$mol·dm^{-3}, atunci cînd se folosește KCl 0,1 mol·dm^{-3}, ca electrolit indiferent.

Metoda a fost aplicată la determinarea manganului din reactivi de uz electronic produși în țară, sau proveniți din import, iar rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 4. Analizînd aceste rezultate, se poate observa că conținutul în mangan al reactivilor de uz electronic produși în țară testați este sub conținutul maxim admis pentru reactivii de uz electronic tip MOS Selectipur Merck și este comparabil cu cel al reactivilor tip Aristar BDH. Coeficientul de variație se menține sub 10%, ceea ce indică o bună precizie a metodei de determinare a manganului prin voltametrie de stripping anodic în curent alternativ sinusoidal.

Bibliografie

1. TĂNASE, I., VARTIRES, I., TOTIR, N. D. și LUCA, C., Rev. Chim. (București), 36, nr. 2, 1985, p. 157.
2. TĂNASE, I., VARTIRES, I., TOTIR, N. D. și LUCA, C., Rev. Chim. (București), 36, nr. 3, 1985, p. 258.
3. MONIEN, D., MARTIN, E. și HAERDI, W., Anal. Chim. Acta, 34, 1966, p. 346.
4. KAPLIN, A. A. și MAMANTOVA, I. P., Zh. Anal. Khim., 33,1978, p. 703.
5. KOMATSU MASOHIRO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1970, p. 1670.
6. HARBANKOVA, E., DOLEZAL, J. și MASIN, V., J. Electroanal. Chem., 22, 1969, p. 195.
7. HUBER, C. O. și LEMERT, L., Anal. Chem., 38, 1966, p. 185.
8. MONIEN, H. și ZINKE, K., Anal. Chem., 32, 1968, p. 240.
9. BRAININA, ZH. Z., Zh. Anal. Khim., 19, 1964, p. 810.
10. FARSAG, G. și TOMCSANI, L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 52, 1967, p. 123.
11. SATO, M., MALSUKI, K. și KATAKURA, N., Kagyo Kagaku Zasshi, 71, 1968, p. 980.
12. MARCHIDAN, S., VARTIRES, I., TĂNASE, I. și TOTIR, N. D., Rev. Chim. (București), 33, nr. 7. 1982, p. 661.
13. MACHI, G., J. Electroanal. Chem. 9, 1965, p. 290.
14. BARENDRECHT, E.,,Electroanalytical Chemistry", vol. 2, ed. A. J. Bard 1967, p. 82.
15. VYDRA, F., STULIK, K. și JULAKOVA, E., ,,Electrochemical Stripping Analysis", Elis Harwood Limited, 1976, p. 26.
16. UNDERKOFLER, W. L. și SHAIN, I., Anal. Chem., 37, 1965, p. 218.
17. RADHAKRSHAN, T. P. și SUNDARAM, A. K., Raport BARC 856, 1976.
18. RADHAKRISHAN, T. P., J. Electroanal. Soc. India, 28, 1979, p. 5.
19. CURAN, D. J. și International Laboratory, July/Aug., 1981, p. 28.

Intrat în redacție: 6.X.1983

HOREA NAȘCU
ELENA MORARU
TEODOR HODIȘAN

Caracterizarea unei noi faze staționare indigene și utilizarea ei în separări prin cromatografia pe strat subțire

I. Separarea aminelor aromatice

C.Z.: 543.544:547.553.2

Se prezintă rezultatele obținute la separarea unor amine aromatice (p-anisidină, p-toluidină, o-anisidină, p-bromanilină, m-cloranilină) utilizînd o nouă fază staționară indigenă (silicatul de magneziu R). Rezultatele obținute comparativ cu silicagelul R și kieselgurul R atestă posibilitatea folosirii acestuia în cromatografia pe strat subțire.

The paper presents the results obtained at the separation of some aromatic amines (p-anisidine, p-toluidine, o-anisidine, p-bromaniline, m-chloroaniline) using a new indigenous stationary phase (magnesium silicate R). The results obtained are compared with the silicagel R and the kieselgur R and prove the possibility of using it in thin layer chromatography.

Представится полученные результаты при разделении ароматических аминов (п-анисидин, п-толуидин, о-анисидин, п-броманилин, м-хлоранилин), используя новая стационарная местная фаза (силикат магния Р). Полученные результаты по сравнению с силикагелом Р и киселгуром Р свидетельствуют о возможности использованя его, в хроматографии на тонком слое.

Dintre fazele staționare utilizate în cromatografia pe strat subțire, cea mai largă utilizare o au silicagelul, alumina și celuloza. Utilizarea unuia din aceste materiale necesită cunoașterea măcar aproximativă a structurii substanțelor de separat, respectiv, polaritatea și masa lor moleculară. Este știut însă faptul că fazele staționare menționate nu dau rezultate satisfăcătoare pentru anumite clase de substanțe sau pentru anumite sisteme de separat. Astfel se explică tendința de lărgire continuă a gamei de faze staționare cu noi sorturi, care să permită o anumită specificitate pentru anumite clase de substanțe. În acest context, s-a introdus poliamida pentru separarea unor substanțe polare, pulberea de sticlă, sticla poroasă, oxidul și hidroxidul de magneziu etc.

Silicatul de magneziu *(Florisilul)* comercializat de firma *Floridin Co.*, complet activat, permite separarea unor compuși ca steroide [1, 2], flavone [3], pesticide [4], amine primare și secundare [5, 6], lipide [7], alcaloizi [8], vitamine [9] etc., care sînt dificil de separat pe alți sorbenți.

În scopul acoperirii necesităților actuale cu materiale cromatografice indigene s-a încercat înlocuirea Florisilului, din import, cu un produs indigen.

Dr. chim. HOREA NAȘCU și dr. chim. TEODOR HODIȘAN, Institutul Politehnic — Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. ELENA MORARU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

1. Modul de preparare și caracteristicile fizico-chimice ale silicatului de magneziu R

Silicatul de magneziu R, produs indigen, a fost obținut în urma reacției de precipitare ce are loc între sulfatul de magneziu (soluție apoasă) și silicatul de sodiu. Precipitatul obținut se spală bine cu apă distilată pînă ce pH-ul ajunge la 9. Se corectează pH-ul la 7—7,5 cu o soluție de acid acetic. Produsul obținut se usucă și se aduce prin măcinare la o granulație corespunzătoare pentru cromatografia pe strat subțire (10—40 μ). Se calcinează timp de 2 h la 180—200°C. I s-a stabilit formula: $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ și compoziția chimică: SiO_2 (72,8%), MgO (26,04%), SO_4^{2-} (0,78%), Fe^{3+} (0,012%) și Cl^- (0,12%).

Silicatului de magneziu obținut i s-au determinat următoarele mărimi:

- suprafață specifică = 360,2 m^2/g
- volumul porilor (0—300 Å) = 0,404 cm^3/g
- repartiția mărimii porilor, %:

0—15 Å	= 29,92
15—25 Å	= 24,55
25—50 Å	= 15,72
50—100 Å	= 17,03
100—300 Å	= 12,78

Se constată că prezintă o suprafață specifică mare (360,2 m^2/g), în comparație cu produsul de import, care are o suprafață specifică de 298 m^2/g, situîndu-se, din acest punct de vedere, alături de silicagel și alumină, printre cele mai active faze staționare.

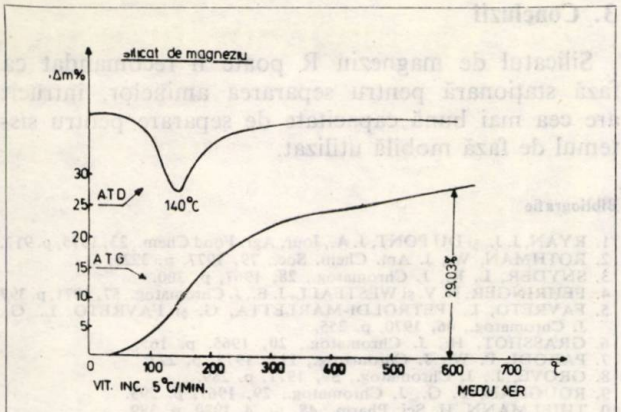


Fig. 1. Analiza termogravimetrică şi termică diferenţială pentru silicatul de magneziu R.

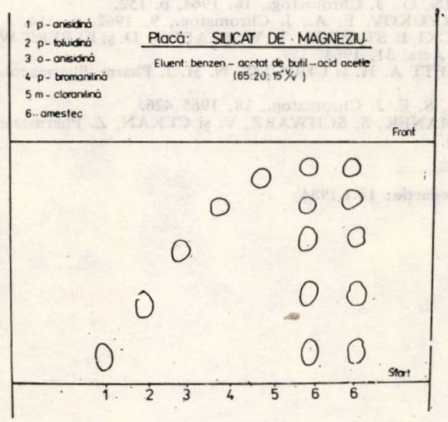


Fig. 2. Cromatograma aminelor. Fază staţionară: silicat de magneziu R. Eluent: benzen-acetat de butil-acid- acetic (13:3:4 v/v).

Analizînd repartiţia mărimii porilor, se constată că mai mult de jumătate sînt sub 50 Å, dar că există şi pori a căror mărime ajunge pînă la 300 Å.

Analiza termică (termogravimetrică şi termică diferenţială) arată că silicatul de magneziu R (fig. 1) prezintă un efect endoterm la 140°C cu o pierdere de masă de 20,13%, respectiv, o pierdere totală de masă de 29,03% la 600°C.

2. Separarea aminelor aromatice

În vederea testării acestei faze staţionare indigene, silicatul de magneziu R, din punct de vedere a capacităţii de separare s-a luat în studiu un amestec de amine aromatice.

Cromatografia pe strat subţire a fost frecvent utilizată la separarea aminelor alifatice şi aromatice precum şi a derivaţilor acestora. Silicagelul [10—14]. celuloza [15—17] şi oxidul de aluminiu [18, 19] sînt faze staţionare frecvent utilizate la separarea aminelor.

Problema îmbunătăţirii separărilor de amine constituie o preocupare permanentă, atît în ce priveşte faza staţionară cît şi cea mobilă.

S-a separat pe silicatul de magneziu R un amestec de amine aromatice primare format din următorii compuşi: *p*-anisidină, *p*-toluidină, *o*-anisidină, *p*-bromanilină şi *m*-cloranilină. (soluţii 1% în acetat de etil). Rezultatele au fost comparate cu cele obţinute pe silicagelul R şi kieselgurul R. S-au urmărit diferenţierile ce apar în ceea ce priveşte selectivitatea de separare a fazelor staţionare testate. Materialul de strat, preparat în conformitate cu cerinţele cromatografiei pe strat subţire, a fost întins sub forma unui strat subţire cu grosimea de 0,25 mm. S-au testat diferite sisteme de fază mobilă. Cu toate că pentru separarea aminelor cel mai utilizat eluent este format din *n*-butanol — acid acetic — apă (4:1:5 v/v), în cazul de faţă cele mai bune rezultate au fost obţinute cu sistemul: benzen — acetat de butil — acid acetic (13:4:3 v/v).

Developarea s-a făcut în cameră N saturată. S-au aplicat probe de 4 μl din fiecare component. După developare plăcile au fost uscate, iar vizualizarea s-a făcut cu următorul reactiv: 1 g *p*-dimetil aminobenzaldehidă + 30 ml alcool etilic + 3 ml HCl 37% + + 180 ml *n*-butanol. Aminele s-au colorat în galben. Valorile R_f ale aminelor pe cele trei faze staţionare indigene sînt trecute în tabelul 1.

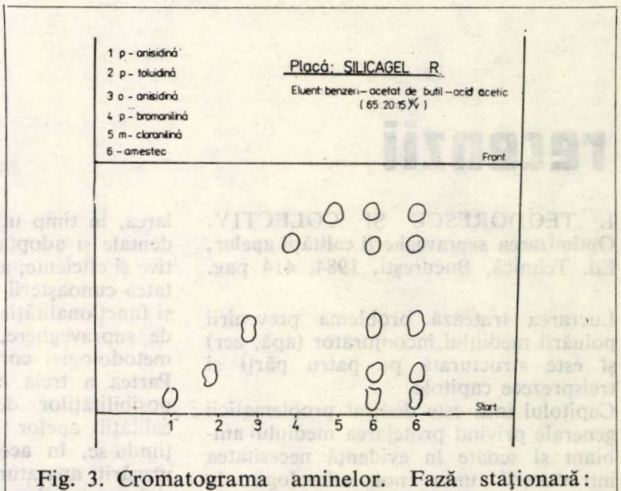


Fig. 3. Cromatograma aminelor. Fază staţionară: silicagel E. Eluent: benzen-acetat de butil-acid acetic (13:4:3 v/v).

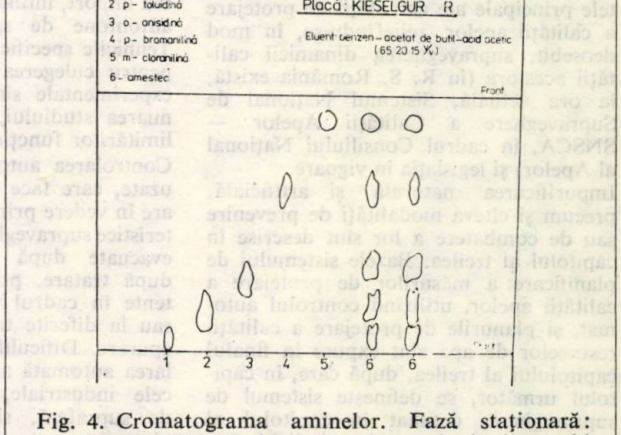


Fig. 4. Cromatograma aminelor. Fază staţionară: kieselgur R. Eluent: benzen — acetat de butil — acid acetic 1(13:4:3 v/v).

Tabelul 1

VALORILE $R_f \times 100$ ALE AMESTECULUI DE AMINE CONSIDERAT PE STRATURI SUBȚIRI DE SILICAT DE MAGNEZIU, SILICAGEL R ȘI KIESELGUR R. ELUENT : BENZEN-ACETAT DE BUTIL-ACID ACETIC (13 : 4 : 3 v./v.)

Nr. crt.	Compușii	Silicat de magneziu R	Silicagel R	Kieselgur R
1	*p*-anisidina	12	4	2
2	*p*-toluidina	35	15	12
3	*o*-anisidina	56	36	25
4	*p*-bromanilina	71	68	66
5	*m*-cloranilina	84	80	91

Din tabelul 1 se constată că toate cele trei faze staționare fracționează amestecul în cinci zone distincte. Studiind însă cromatogramele (fig. 2—4) se poate vedea că cea mai bună capacitate de separare o are silicatul de magneziu R. În acest caz, zonele sînt aproape rotunde. Cele mai slabe rezultate obținute sînt pe kieselgur R, zonele prezentînd cozi. Silicagelul R se comportă asemănător cu silicatul de magneziu R.

3. Concluzii

Silicatul de magneziu R poate fi recomandat ca fază staționară pentru separarea aminelor, întrucît are cea mai bună capacitate de separare pentru sistemul de fază mobilă utilizat.

Bibliografie

1. RYAN, J. J., și DU PONT, J. A., Jour, Agr. Food Chem., **23**, 1975, p. 917.
2. ROTHMAN, W., J. Am. Chem. Soc., **79**, 1977, p. 3228.
3. SNYDER, L. R., J. Chromatog., **28**, 1967, p. 300.
4. FEHRINGER, N. V. și WESTFALL, J. E., J. Chromatog., **57**, 1971, p. 397
5. FAVRETO, L., PETROLDI-MARLETTA, G. și FAVRETO, L. G., J. Chromatog., **46**, 1970, p. 255.
6. GRASSHOT, H., J. Chromatog., **20**, 1965, p. 165.
7. PARODI, P. W., J. Chromatog., **111**, 1975, p. 223.
8. GROVE, J., J. Chromatog., **59**, 1971, p. 289.
9. ROUGHAN, P. G., J. Chromatog., **29**, 1967, p. 293.
10. THIELMANN, H. Sci. Pharm., **48**, nr. 4, 1980, p. 389.
11. WAKSMUNDZKI, A. BOZYLA, J. și OSCIK, J. Chem. Anal. (Warsaw) **8**, 1963, p. 965.
12. GERALACH, H. și SENT, H., Z. Anal. Chem., **311**, 1967, p. 370.
13. ERLENMEYER, H. și BARTELES, H., Helv. Chim. Acta, **47**, 1964, p. 46.
14. BALLIN, G., J. Chromatog., **16**, 1964, p. 152.
15. MISTRYUKOV, E. A., J. Chromatog., **9**, 1962, p. 314.
16. SAWICKI, E STANLEY T. W. PFAFF J. D. și ELBERT W. C., Anal, Chim. Acta, **31**, 1964, 359.
17. NECKETT A. H. și CHOULIS, N. H. J. Pharm. Pharmacol., **15**, 1963, 2365.
18. LANE, S. E. J. Chromatog., **18**, 1965 426.
19. MERMANEK, S. SCHWARZ, V. și CEKAN, Z. Pharmazie, **16**, 1961 p. 566.

Intrat în redacție: 18.I.1984

recenzii

I. TEODORESCU ȘI COLECTIV. **Optimizarea supravegherii calității apelor**, Ed. Tehnică, București, 1984, 414 pag.

Lucrarea tratează problema prevenirii poluării mediului înconjurător (apă, aer) și este structurată pe patru părți și treisprezece capitole.

Capitolul întîi este dedicat problematicii generale privind protejarea mediului ambiant și scoate în evidență necesitatea introducerii unor noi tehnologii de supraveghere, „nemașiniste", — cum le denumesc autorii —, de soluții tehnice ingenioase de amenajare a tuturor cursurilor de apă.

Capitolul al doilea prezintă componentele principale ale activității de protejare a calității apelor, reliefîndu-se, în mod deosebit, supravegherea dinamicii calității acestora (în R. S. România există, la ora actuală, Sistemul Național de Supraveghere a Calității Apelor — SNSCA, în cadrul Consiliului Național al Apelor) și legislația în vigoare.

Impurificarea naturală și artificială, precum și cîteva modalități de prevenire sau de combatere a lor sînt descrise în capitolul al treilea. Bazele sistemului de planificare a măsurilor de protejare a calității apelor, utilizînd controlul automat, și planurile de protejare a calității resurselor de apă sînt expuse în finalul capitolului al treilea, după care, în capitolul următor, se definește sistemul de supraveghere, detaliat în capitolul al cincilea. Pentru o protejare judicioasă a resurselor de apă, pentru prevenirea degradării acestora sau pentru semnalarea, în timp util, a unor poluări accidentale și adoptarea unor decizii operative și eficiente, autorii precizează necesitatea cunoașterii perfecte a componenței și funcționalității unor sisteme complexe de supraveghere, precum și elaborarea metodologiei corespunzătoare de lucru.

Partea a treia a lucrării este dedicată posibilităților de control automat al calității apelor de suprafață, diferențiindu-se, în acest cadru, după scopul urmărit, aparatura corespunzătoare folosită, cu amplasarea fixă sau mobilă. Pe lîngă echipamentele moderne existente pe plan mondial, autorii descriu aici și echipamentele de concepție românească, cu performanțe similare cu cele din import, întîlnite în cadrul instalațiilor autohtone de supraveghere a apelor. Tehnicile specifice și aparatura existentă pentru culegerea și prelucrarea datelor experimentale sînt prezentate în continuarea studiului, odată cu evidențierea limitărilor funcționale caracteristice.

Controlarea automată a calității apelor uzate, care face obiectul părții a patra, are în vedere principalele activități caracteristice supravegherii și controlării apelor evacuate după epurare sau utilizate după tratare, precum și a apelor existente în cadrul unui proces tehnologic sau la diferite trepte de tratare sau de epurare. Dificultățile întîlnite în controlarea automată a apelor uzate, îndeosebi cele industriale, comparativ cu apele de suprafață, sînt expuse în vederea alegerii corecte a traductorilor de măsurare, în special. Tehnicile și sistemele de măsurare utilizate în controlarea proceselor tehnologice de tratare și de epurare a apelor sînt descrise în capitolul al unsprezecelea al lucrării. În capitolul al doisprezecelea se prezintă tipurile de echipamente folosite pe plan mondial în controlul automat al calității apelor uzate, în timp ce ultimul capitol este ocupat cu prezentarea aspectelor legate de exploatarea acestor instalații.

Pe lîngă caracteristicile constructive, în lucrare nu se neglijează aspectele legate de sensibilitatea aparatelor, de timpul și de inerția de răspuns, de stabilitatea în timp a răspunsului, de acuratețea, precizia și reproductibilitatea măsurărilor, de influența diferiților factori permanenți sau aleatori, precum și de corelările posibile între răspunsurile oferite de diferite tehnici de măsurare a parametrilor urmăriți pentru aprecierea calității optime a apelor.

Bibliografia folosită de autori este diversă și actuală, scoțînd în evidență contribuția specialiștilor români în domeniul analizat. Partea grafică a lucrării completează conținutul bogat în informații tehnico-științifice. Structurarea logică a conținutului și prezentarea explicită a problematicii fac ca lucrarea să fie accesibilă nu numai specialiștilor din cercetare, proiectare, învățămînt sau din producție, care au tangențe cu folosirea rațională sau răspund direct de calitatea apelor, ci și celor care doresc să cunoască detalii în legătură cu compoziția apelor industriale, în special, și posibilitățile de epurare artificială, riguros controlată, a acestora.

R. IATAN

STELIAN FLOREA
RADA GHEORGHE

Studiul unor nitrofenotiazin-sulfoxizi prin cromatografie pe strat subțire

C.Z.: 543.544.547.545

S-a studiat comportarea cromatografică a 3-nitro-, 3,7-dinitro-, 1,7-dinitro-, 1,3,7-trinitro- și a 1,3,7,9-tetranitro-fenotiazinsulfoxidului pe silicagel. Ca developant, s-au utilizat amestecuri de toluen-eter etilic, toluen-metanol, toluen-acetonă și cloroform-acetonă. Polinitrofenotiazinsulfoxizii au viteze de migrare diferite în toate sistemele binare utilizate, ceea ce permite separarea lor. În toate sistemele de solvenți, 1,7-dinitro- are R_f-ul mai mare decît 3,7-dinitro-, ceea ce arată importanța legăturii de hidrogen intramoleculare existentă în molecula 1,7-dinitroderivatului, în ceea ce privește separarea cromatografică.

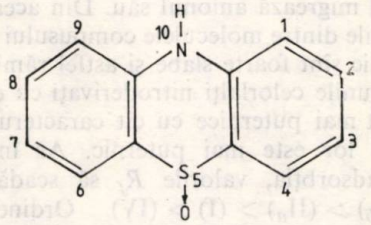
The paper investigates the chromatic bahaviour of 3-nitro-, 3,7-dinitro-, 1,7-dinitro-, 1,3,7-trinitro-and of 1,3,7,9-tetranitro-phenothiazine-sulphoxide on silicagel. Mixtures of toluene-ethyl-ether, toluene-methanol, toluene-acetone andchloroform-acetone were used as developers. Polynitrophenothiazinsulphoxides have different migration rates in any binary systems used, this allowing their separation. In any solvent system, 1,7-dinitro- has the R_f higher than 3,7-dinitro-, a fact which proves the importance of the intramolecular hydrogen bone existing in the molecule of 1,7-dinitroderivative regarding the chromatographic separation.

Изучено хроматографическое поведение 3-нитро-, 3,7-динитро-, 1,7-динитро-, 1,3,7-тринитро- и 1,3,7,9-тетранитро-фенотиазинсульфоксида на силикагеле. В качестве проявителя применялись смеси толуол-этиловый эфир, толуол-метанол, толуол-ацетон и хлороформ-ацетон. Полинитрофенстиазинсульфоксиды обладают различающимися между собой скоростями миграции во всех испытанных двойных системах, что позволяет их разделение. Во всех системах растворителей 1,7-динитро имеет R_f больше чем 3,7-динитро-, что указывает на важность внутримолекулярной водородной связи, присутствующей в молекуле 1,7-динитро-производного, для хроматографического разделения.

Avînd în vedere că la nitrarea fenotiazinei se obține, de regulă, un amestec de produși nitrați, printre care și izomeri, s-a studiat comportarea cromatografică a unor nitrofenotiazinsulfoxizi în scopul separării și identificării lor.

Partea experimentală

S-au studiat 3-nitro-(I), 3,7-dinitro-(II_a), 1,7-dinitro-(II_b), 1,3,7-trinitro-(III) și 1,3,7,9-tetranitrofenotiazinsulfoxidul (IV).



Fenotiazinsulfoxidul

Ca adsorbant s-a utilizat silicagelul, iar ca developant s-au folosit sisteme binare formate din toluen sau cloroform (componentă foarte slab polară) și metanol (polar, donor de protoni), eter etilic (slab polar, acceptor de protoni) sau acetonă (solvent aprotic dipolar) în proporții variabile.

În tabelul 1 s-au prezentat unele constante fizice ale solvenților utilizați [1].

Tabelul 1

CONSTANTE FIZICE ALE SOLVENȚILOR UTILIZAȚI

Solventul	ε, la 25°C	E_T^*, kcal/mol	AN**	DN***
Toluen	2,4	33,9	—	—
Cloroform	4,7	39,1	23,0	—
Eter etilic	4,4	34,6	3,9	19,2
Acetonă	20,0	42,2	12,5	17,0
Metanol	32,6	55,5	41,3	—

* Energie de tranziție, indicator de polaritate (după Dimroth)
** Număr acceptor (după Gutmann)
*** Număr donor (după Gutmann)

Dr. chim. STELIAN FLOREA, Universitatea din Craiova. Facultatea de Științe ale Naturii.
Prof. chim. RADA GHEORGHE, Școala Generală nr. 13 — Craiova.

Compuşii (I), (II_a), (III) şi (IV) au fost obţinuţi de R ă i l e a n u [2] prin nitrarea selectivă a fenotiazinei, iar (II_b) a fost separat cromatografic din derivatul dinitrat brut.

Tabelul 2

VALORILE R_f PENTRU FENOTIAZIN-SULFOXIZI ÎN DIFERITE SISTEME DE SOLVENŢI *

Compusul	T	T/E = 9/1	T/E = 8/2	T/E = 7/3	E
I	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11
II a	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11
II b	0,00	0,06	0,12	0,17	0,52
III	0,07	0,30	0,38	0,37	0,23
IV	0,05	0,13	0,19	0,07	0,00
Compusul		**T/M = 9/1**	**T/M = 8/2**	**T/M = 7/3**	**M**
I		0,09	0,24	0,37	0,77
II a		0,09	0,24	0,37	0,77
II b		0,22	0,40	0,53	0,80
III		0,52	0,62	0,69	0,85
IV		0,41	0,53	0,55	0,85
Compusul		**T/A = 9/1**	**T/A = 8/2**	**T/A = 7/3**	**A**
I		0,00	0,06	0,21	1,00
II a		0,00	0,08	0,22	1,00
II b		0,17	0,42	0,54	1,00
III		0,40	0,52	0,63	1,00
IV		0,16	0,18	0,22	1,00
Compusul		**C**	**C/A = 9/1**	**C/A = 8/2**	**C/A = 7/3**
I		0,00	0,07	0,28	0,40
II a		0,00	0,08	0,29	0,42
II b		0,03	0,49	0,79	0,84
III		0,08	0,56	0,79	0,86
IV		0,05	0,13	0,15	0,20

* T = toluen, E = eter etilic, M = metanol, A = acetonă, C = cloroform. Rapoartele sînt volumetrice

Solvenţii utilizaţi ca developant au fost de puritate analitică, iar plăcile cu silicagel, preparate de Institutul de Chimie din Cluj-Napoca, au fost activate timp de 30 min. la 110°C, după care au fost lăsate la temperatura ambiantă. S-a lucrat în cameră de developare de tip N, iar pentru o bună reproductibilitate, developarea s-a efectuat în atmosferă nesaturată. S-a lăsat să migreze timp de 30 min., iar deplasarea spoturilor a fost de circa 10 cm. Spoturile compuşilor (III) şi (IV) apar colorate în brun, respectiv, galben, iar celelalte care se văd slab au fost colorate în brun în contact cu amoniacul. Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Discutarea rezultatelor

Rezultatele experimentale ar putea fi explicate luînd mai întîi în considerare numai adsorbţia compuşilor pe silicagel.

a. *Adsorbţie prin grupele nitro.* Prin creşterea numărului de grupe nitro, datorită legăturilor de hidrogen pe care le pot forma cu grupele hidroxil de pe suprafaţa silicagelului [3], adsorbţia ar trebui să fie mai puternică, iar valorile R_f să varieze în ordinea:

$$(I) > (II) > (III) > (IV)$$

Din cauza punţii de hidrogen care se poate forma între grupa nitro din poziţia 1 sau 9 şi atomul de hidrogen din poziţia 10, [4] în compuşii (II_b), (III) şi (IV) cîte o grupă nitro este scoasă parţial din competiţie. Din acest motiv, valorile R_f ar trebui să varieze într-o ordine puţin modificată, faţă de cea anterioară, şi anume:

$$(I) \simeq (II_b) > (II_a) \simeq (III) > (IV)$$

b. *Adsorbţie prin electronii neparticipanţi de la atomul de azot.* Cu cît densitatea de electroni la atomul de azot este mai mare, cu atît moleculele substanţelor studiate sînt mai puternic reţinute de adsorbant (interacţiunile de acest tip sînt mai slabe cu silicagelul, comparativ cu oxidul de aluminiu). Deoarece grupele nitro sînt puternic atrăgătoare de electroni, prin creşterea numărului de grupe nitro densitatea de electroni la atomul de azot scade, iar valorile R_f ar trebui să varieze astfel: (IV) > (III) > (II) > (I).

c. *Adsorbţie prin sistemul de electroni* π. Grupările nitro grefate pe un ciclu aromatic tind să reducă energia de adsorbţie a ciclului, prin micşorarea densităţii de electroni π. Drept urmare, în cazul compuşilor studiaţi, sistemul de electroni π are o pondere scăzută la energia totală de adsorbţie, iar, în consecinţă, valorile R_f ar trebui să crească odată cu numărul grupelor nitro (ca la punctul b).

d. *Adsorbţia prin grupa* $\rangle S \rightarrow O$. Acest tip de adsorbţie se poate considera constantă, deoarece grupa $\rangle S \rightarrow O$ se găseşte în toţi compuşii studiaţi, iar grupele nitro sînt prea departe şi în poziţii nefavorabile pentru a-i perturba în mod însemnat distribuţia electronică.

În continuare, se analizează fiecare developant în parte:

Toluenul, după cum reiese din tabelul 1, este slab polar şi incapabil să formeze legături de hidrogen. Interacţiunile dintre moleculele de toluen şi moleculele de substanţă dizolvată sînt slabe şi, în consecinţă, valorile R_f sînt foarte mici.

Cloroformul este slab polar, dar poate fi donor de atomi de hidrogen în cadrul punţilor de hidrogen. După cum reiese din tabelul 2, interacţiunile cloroformului cu moleculele dizolvate sînt slabe, ceea ce conduce la R_f-uri foarte mici.

Eterul etilic este slab polar, dar donor de perechi de electroni (DN = 19,2) adică acceptor de protoni. Dintre compuşii studiaţi, (IV) este cel mai puternic acid. În soluţia de amoniac în care s-au dizolvat substanţele, el este probabil total disociat, iar pe placa cu silicagel migrează anionul său. Din această cauză, interacţiunile dintre moleculele compusului (IV) şi cele de eter etilic sînt foarte slabe şi astfel rămîn pe start.

Interacţiunile celorlalţi nitroderivaţi cu eterul etilic sînt cu atît mai puternice cu cît caracterul donor de protoni al lor este mai puternic. Ar însemna ca, neglijînd adsorbţia, valorile R_f să scadă în seria: (III) > (II_b) > (II_a) > (I) > (IV). Ordinea (II_b) > (III) > (II_a) $\simeq$ (I) > (IV) găsită experimental se poate înţelege dacă se acceptă că în acest solvent, la separare, o pondere însemnată are şi adsorbţia prin grupele nitro.

Metanolul este solvent polar, donor de protoni (sau acceptor de electroni, AN = 41,3). Interacţiunile lui cu moleculele dizolvate vor fi cu atît mai puternice cu cît acestea sînt mai polare şi mai puternic acceptoare de protoni. În acest solvent, s-a găsit experimental ordinea de separare: (IV) $\simeq$ (III) > (II_b) > (II_a) $\simeq$ $\simeq$ (I). Deoarece, aşa cum s-a presupus, tetranitroderivatul migrează probabil ca anion, este normal ca el să interacţioneze foarte puternic cu un solvent donor de protoni, ca metanolul. Viteza de migrare mărită, care se observă şi la ceilalţi compuşi, se poate explica prin interacţiuni puternice cu metanolul şi prin ponderea redusă a adsorbţiei.

Dacă migrarea s-a efectuat în amestec de toluen-metanol, cu concentraţie crescîndă de metanol, luînd în considerare polaritatea metanolului ar trebui ca toate R_f-urile să crească pe măsură ce creşte concentraţia de metanol, ceea ce se confirmă experimental. În ceea ce priveşte variaţia valorilor R_f cu numărul de grupe nitro, ordinea de separare este aproape identică cu cea găsită în metanol pur, cu observaţia că (III) migrează mai repede decît (IV). Probabil, simetria moleculelor compusului (IV) determină o polaritate mai mică şi deci interacţiuni cu developantul mai slabe.

Acetona este solvent aprotic dipolar, atît donor cît şi acceptor (tabelul 1). La developarea cu acetonă, predomină interacţiunile dipolare şi multipolare. Cum în toţi compuşii studiaţi există grupări dipolare ($>S \rightarrow O$, $-N\langle^{O}_{O}$) este normal ca ei să interacţioneze puternic cu acetona. Această presupunere este confirmată experimental, deoarece toate substanţele migrează cu frontul de developant.

Dacă se efectuează developarea în amestecuri binare de toluen-acetonă, la toate substanţele se constată o creştere a vitezei de migrare, pe măsură ce creşte concentraţia de acetonă în amestec. Dacă se iau în considerare numai interacţiunile dintre grupările polare din moleculele compuşilor studiaţi şi moleculele de developant, ar trebui ca valorile R_f să scadă în ordinea: (IV) > (III) > (II_b) $\simeq$ (II_a) > (I). Ordinea găsită experimental (III) > (II_b) > (IV) > (II_a) $\simeq$ (I) sugerează interacţiuni mai slabe, faţă de aşteptări, ale compuşilor (IV) şi (II_a) care s-ar putea datora sime triei acestor molecule.

S-a considerat că ar prezenta interes compararea valorilor R_f în cloroform-acetonă cu cele găsite în toluen-acetonă, la aceeaşi concentraţie în acetonă. După cum se vede din tabelul 2, cu excepţia tetranitroderivatului, ceilalţi compuşi migrează mai repede în cloroform-acetonă. Aceasta se poate explica printr-o pronunţată polarizare a compuşilor studiaţi de către acetonă, iar peste aceasta se suprapune capacitatea de donor de protoni a cloroformului, neîntîlnită la toluen. În cazul tetranitroderivatului, după cum se constată experimental, interacţiunile moleculelor adsorbite cu sistemul cloroform-acetonă sînt mai slabe decît cele cu sistemul toluen-acetonă.

Cînd s-a folosit ca developant un amestec de toluen-eter etilic, s-a observat că la mono- şi dinitroderivaţi viteza de migrare creşte uşor cu concentraţia de eter, dar la tri- şi tetranitroderivat aceasta are un maxim la o anumită concentraţie. Se vede că la această concentraţie interacţiunile compuşilor (III) şi (IV) cu developantul sînt mai puternice decît cu fiecare component în stare pură şi decît sistemele de developare de alte concentraţii.

Concluzii

În sisteme binare formate dintr-o componentă nepolară şi una polară, polinitrofenotiazinsulfoxizii au viteze de migrare diferite, astfel că se pot separa. Mononitroderivatul nu se poate separa de 3,7-dinitroderivat, ceea ce înseamnă că adsorbţia datorată celei de-a doua grupe nitro este compensată de interacţiunile ei cu solventul. În cazul 1,7-dinitroderivatului, puntea de hidrogen intramoleculară reduce adsorbţia prin grupa nitro din poziţia 1 şi, în consecinţă, viteza de migrare este mai mare decît în cazul izomerului său.

Bibliografie

1. RĂILEANU, M.: „Influenţa mediului asupra reactivităţii chimice", Ed. Scrisul Românesc, 1981, p. 91.
2. RĂILEANU M., Rev. Chim. (Bucureşti), 33, nr. 12, 1982, p. 1102.
3. PELONI-TAMAŞ, V. şi JOHAN F. Cromatografia în strat subţire, Ed. Tehnică, 1971 p. 70
4. RĂILEANU, M., FLOREA, S. şi SAHINI, M., Rev. Roumaine Chim, 29, nr. 5, 1984, p. 429.

Intrat în redacţie: 20.I.1984

brevete

DERIVAT DE NICOTINANILIDĂ ŞI PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTUIA

Brevet R.S.R. nr. 82771

Invenţia se referă la un derivat de nicotinanilidă cu proprietăţi farmacologice şi la un procedeu de preparare a acestuia.

Prin procedeul conform invenţiei se lărgeşte gama derivaţilor nicotinanilidelor cu un compus cu formula:

N-[4-(2-etoxifenoxi)-3-clorfenil]-nicotinanilidă, care este o substanţă solidă, cristalină, cu punct de topire 112—115°C.

Pentru obţinerea compusului respectiv se supune condensării directe acidul nicotinic cu 1,1'-oxibis-(2-clor-4-amino-2'-etoxi) -benzen în cantităţi stoechiometrice, în mediu de clorbenzen, în prezenţa triclorurii de fosfor, la temperatura de reflux.

Invenţia prezintă avantajul că extinde gama compuşilor cu acţiune asupra sistemului nervos central.

Dosar nr. 106353 — Int. Cl³.: C 07 D 213/56

Data înregistrării: 19.01.1982 — Titular: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti

Data publicării: 30.10.1983

ȘTEFAN TEODORESCU

Metodă de calcul al rezervoarelor de depozitare atmosferice

C.Z.: 621.64.001.24

Se prezintă o metodologie de calcul al dimensiunilor optim—economice pentru rezervoarele de depozitare a produselor petroliere atmosferice, de tip cilindric cu ax vertical. Metoda propusă acoperă rezervoarele realizate bisortiment, avînd capacul, fundul și partea superioară a mantalei din oțel carbon de calitate inferioară, iar partea inferioară a mantalei mai greu solicitată și de grosime variabilă în trepte din oțeluri de calitate mai bună. Prin combinarea a 2 sortimente de metal amplasate corespunzător, se ajunge la consumuri de metal și costuri mai mici decît realizarea în varianta monosortiment. Față de realizarea bisortiment cu dimensiuni (înălțime, diametru) stabilite prin apreciere, metoda propusă conduce la importante economii. Articolul include o aplicație numerică și evidențiază avantajele pe care le prezintă noua metodă de calcul.

The article presents the methodology of optimum economical dimension calculation for the atmospheric cylindrical oil products storage tanks with a vertical shaft. The suggested method comprises the tanks manufactured in two sortimental variants, having the lid, the bottom and the top part of the shell made of low quality carbon steel, whereas the top of the sheel mare heavily loaded and having variable graded thickness is made of a better quality steel. By combining 2 grades of metal properly placed one can achieve less consumption of metal and casts than in monograde variant. Compared with the two grade variant with the dimensions (height, diameter) established by appreciation, the suggested method leads to important savings of metal. The article includes a digital application and the conclusions point out the advantages presented by the new calculation method.

В статье изложена методология расчета экономически оптимальных размеров вертикальных резервуаров хранения нефтяных продуктов под атмосферным давлением, цилиндрического типа. Предложенный метод применим и в случае бикомпонентных резервуаров, имеющих крышку, дно и верхнюю часть рубашки из углеродистой стали низкого качества и нижнюю часть рубашки ступенчато переменной толщины, подвергаемую более жестким усилиям — из сталей лучшего качества. Сочетанием двух видов металла достигаются меньшие расходы металла и меньшие стоимости по сравнению с монометаллическим вариантом. По сравнению с вариантом биметалл с размерами (высота, диаметр), установленными эмпирически предлагаемый метод ведет к значительной экономии. Статья включает численный пример. В заключении подчеркиваются преимущества нового метода расчета.

Rezervoarele de depozitare cilindrice cu ax vertical, varianta bisortiment, în afara formei geometrice, volumului și tipului constructiv al capacului (de tipurile fix, plutitor, susținut pe centuri și stîlpi cu repartiție în cîmp), sînt structuri metalice care din punct de vedere constructiv includ patru zone de rezistență: zona fundului și capacului (0), zona superioară a mantalei de grosime constantă (*1*), zona inferioară activă a mantalei de secțiune variabilă în trepte (*2*) și zona inferioară neactivă (de rotunjire) atașată fiecărei virole (*3*).

Zonele (0) și (*1*) sînt confecționate din oțeluri de calitate obișnuită, caracterizate prin: caracteristica de rezistență (σ_1) și costul unitar (K 1), în timp ce zonele (*2*) și (*3*) sînt confecționate din oțeluri de calitate mai bună, caracterizate prin: caracteristica de rezistență (σ_2) și costul unitar ((K_2).

În varianta bisortiment, dimensiunile optim–economice teoretice (înălțimea — Hopt și raza optimă — Ropt) sînt stabilite pe baza dublei ipoteze fundamentale: a costului, respectiv a consumului de metal minim.

În afara ipotezei de bază, metoda mai admite următoarele două ipoteze auxiliare: porțiunea de grosime constantă (s_1), care se întinde pe lungimea (H_1), are pentru s_1 valorile: s_1 = 4, 5, 6, 7 și 8 mm, determinată pe criterii de rezistență, și variația în trepte, pe zone de grosime variabilă, este monotonă, cu un salt de la virolă la virolă egal cu (s_6), determinat, de asemenea pe criteriul de rezistență.

Prof. dr. ing. ȘTEFAN TEODORESCU, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.

Dezvoltarea bazei teoretice de calcul

1. *Stabilirea legilor de dependență dintre elementele dimensionale*

Între diametrul D, înălțimea H și volumul V al rezervorului există relațiile:

$$\frac{\Pi D^2}{4} H = V \qquad (a)$$

$$\frac{\Pi D^2}{4} = \frac{V}{H} \qquad (1)\ (b)$$

$$H = \frac{4V}{\Pi D^2} \qquad (c)$$

$$D = 2\sqrt{\frac{V}{\Pi H}} \qquad (d)$$

$$D = \frac{2\sqrt{V}}{\sqrt{\Pi}\sqrt{H}} = 1{,}13\frac{\sqrt{V}}{\sqrt{H}} \qquad (e)$$

2. *Calculul volumelor de metal, greutăților de metal și costurilor aferente zonelor caracteristice*

Cu referire la notațiile din figura 1, volumele de metal pentru zonele semnificative se determină conform dezvoltărilor:

a. Pentru zona fund – capac (0)

Grosimea de calcul a fundului (s_{FC}) se determină cu relația:

$$s_{Fc} = \frac{A_{ip}}{A_F}\, s_{ip} + \frac{A_{pc}}{A_F}\, s_{pc} \quad (\text{cm}) \qquad (a)$$

$$s_{Fc} = \varkappa \cdot s_{ip} + (1 - \varkappa)\, s_{pc} \quad (\text{cm}) \qquad (2)\ (b)$$

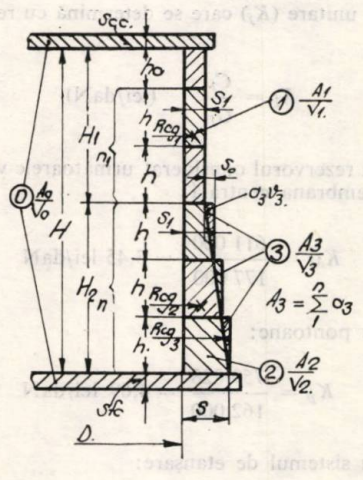


Fig. 1:

A0 — suprafața zonei „fundului și capacului zona 0"
A1 — aria de secțiune a zonei de manta de grosime constantă zona 1.
A2 — aria de secțiune activă de manta de grosime variabilă în trepte, zona 2.
a3 — aria de secțiune neactivă (de rotunjire) aferentă unei verole.
A3 — aria de secțiune neactivă de manta de grosime variabilă în trepte, zona 3.
D — diametrul rezervorului.
H — înălțimea rezervorului.
H1 — înălțimea de manta de grosime constantă.
H2 — înălțimea de manta de grosime variabilă în trepte.
h — înălțimea verolei.
ha — înălțimea anormală a ultimei verole.
n — numărul de verole de grosimi variabile.
r1 — numărul de verole de grosime constantă.
Rcg1 — raza centrului de masă a ariei de secțiune a zonei 1.
Rcg2 — raza centrului de masă a ariei de secțiune a zonei 2.
Rcg3 — raza centrului de masă a ariei de secțiune a zonei 3.
s — grosimea primei verole.
s1 — grosimea constantă a verolelor din zona 1.
sfc — grosimea de calcul a fundului.
scc — grosimea de calcul a capacului.
so — diferența de grosimi dintre verole (saltul).
V0 — volumul de metal din fund și capac inclusiv construcția metalică.
V1 — volumul de metal din zona 1.
V2 — volumul de metal din zona 2.
V3 — volumul de metal din zona 3.

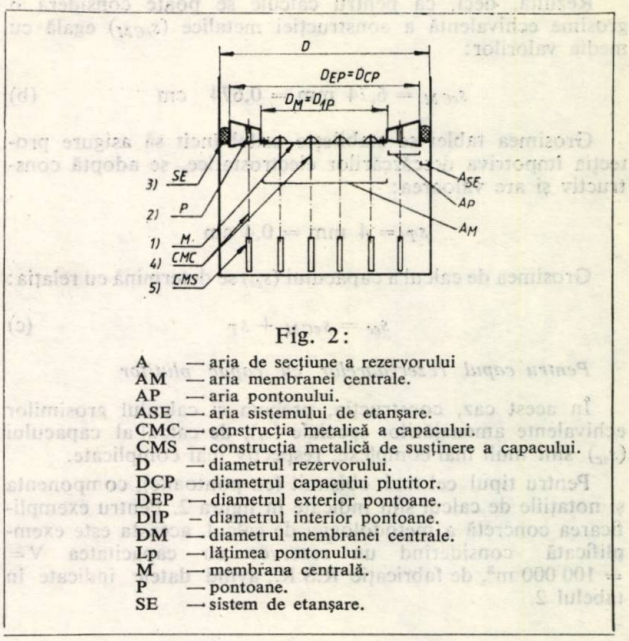


Fig. 2:

A — aria de secțiune a rezervorului
AM — aria membranei centrale.
AP — aria pontonului.
ASE — aria sistemului de etanșare.
CMC — construcția metalică a capacului.
CMS — construcția metalică de susținere a capacului.
D — diametrul rezervorului.
DCP — diametrul capacului plutitor.
DEP — diametrul exterior pontoane.
DIP — diametrul interior pontoane.
DM — diametrul membranei centrale.
Lp — lățimea pontonului.
M — membrana centrală.
P — pontoane.
SE — sistem de etanșare.

unde:

A_F este aria totală a fundului;
A_{ip} — aria inelului periferic;
A_{pc} — aria panoului central;
s_{ip} — grosinea inelului periferic;
s_{pc} — grosinea panoului central;

$\varkappa = \frac{A_{ip}}{A_F}$ — procentul zecimal al suprafeței inelului periferic raportat la suprafața fundului;

$(1 - \varkappa) = \frac{A_{pc}}{A_F}$ — procentul zecimal al suprafeței panoului central raportat la suprafața fundului.

Grosimile echivalente ale construcției metalice (s_{eCM}) și de calcul al capacului (s_{ec}) se determină conform dezvoltărilor:

Pentru rezervoare cu capac fix, cu relația directă:

$$s_{eCM} = \frac{G_{CM}}{2\Pi D^2}\, 10^{-1} \quad (\text{cm}) \qquad (3)\ (a)$$

unde:

D este diametrul rezervorului, m;
G_{CM} — greutatea construcției metalice, daN.

Pe bază de analiză statistică pentru rezervoare cu capac fix fabricate în R.S.R. s-au stabilit valorile indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

Mărimea	Valori			
Volumul (V), m³	2 000	3 150	5 000	10 000
Diametrul (D), m	15,180	18,980	22,790	50,950
Aria (A), m²	180,98	282,90	407,92	824,48
Greutatea (G), daN	9 800	14 200	20 300	50 950
Grosimea echivalentă (s_{eCM}), mm	6,8	6,27	6,2	7,7

Rezultă, deci, că pentru calcule se poate considera o grosime echivalentă a construcției metalice (s_{eCM}) egală cu media valorilor:

$$s_{eCM} = 6{,}74 \text{ mm} = 0{,}674 \text{ cm} \qquad \text{(b)}$$

Grosimea tablei se stabilește astfel încît să asigure protecția împotriva descărcărilor electrostatice, se adoptă constructiv și are valoarea:

$$s_T = 4 \text{ mm} = 0{,}4 \text{ cm}$$

Grosimea de calcul a capacului (s_{ec}) se determină cu relația:

$$s_{ec} = s_{eCM} + s_T \qquad \text{(c)}$$

Pentru capul rezervoarelor cu capac plutitor

În acest caz, construcția, precum și calculul grosimilor echivalente amenajărilor speciale (s_e), de calcul al capacului (s_{ec}) sînt mult mai complexe, respectiv mai complicate.

Pentru tipul cel mai obișnuit (cu pontoane), componenta și notațiile de calcul sînt indicate în figura 2. Pentru exemplificarea concretă a metodologiei de calcul, aceasta este exemplificată considerînd un rezervor cu capacitatea V= = 100 000 m³, de fabricație R.S.R., avînd datele indicate în tabelul 2.

Tabelul 2

Denumirea (notație)	Valoare
Diametrul rezervorului, m	84
Diametrul capac plutitor (D_{CP}), m	83,5
Înălțimea rezervorului (H), m	20,2
Greutate manta (G_{MT}), daN	840 000
Cost manta (C_{MT})	—
Greutatea membranei (GM), daN	177 000
Cost membrană (C_M), lei	611 124
Cost unitar membrană (K_M), lei/daN	3,46*
Greutatea pontonului (GP), daN	162 000
Cost ponton (C_p), lei	759 828
Cost unitar ponton (K_P), lei/daN	4,69*
Greutatea sistemului etanșare (G_{SE}), daN	11 600
Cost sistem etanșare (C_{SE}), lei	351 045
Cost unitar sistem etanșare (K_{SE}), lei/daN	30,26*
Greutatea construcției metalice (G_{CM}), daN	130 900
Cost construcție metalică (C_{CM}), lei	557 710
Cost unitar construcție metalică (K_{CM}), lei/daN	4,25*
Greutate totală (G), daN	1 600 000
Costul pentru zona (o) (K1), lei/daN	3,46*

* Valori determinate prin calcul

Între elementele dimensionale și de calcul, pe considerente geometrice, există următoarele relații:

$$D_{EP} = D_{CP} \text{ (cm)} \qquad \text{(a)}$$

$$D_{IP} = D_M = D_{CP} - 2b_p \text{ (cm)} \qquad \text{(b)}$$

$$A = \frac{\Pi D^2}{4} \qquad (\text{cm}^2) \quad (4)\,(c)$$

$$A_{CP} = \frac{\Pi}{4} D_{CP}^2 = \frac{\Pi}{4} D_{EP}^2 \qquad (\text{cm}^2) \qquad \text{(d)}$$

$$A_P = \frac{\Pi}{4}\left(D_{EP}^2 - D_{IP}^2\right) = A_{CP} \cdot C_p \quad (\text{cm}^2) \qquad \text{(e)}$$

$$A_M = \frac{\Pi}{4} D_{IP}^2 = \frac{\Pi}{4} D_M^2 = A_{CP}(1 - C_p) \quad (\text{cm}^2) \qquad \text{(f)}$$

unde C_p este coeficientul de portanță determinat cu relația:

$$C_p = \frac{A_p}{A_{CP}} \qquad (-) \qquad \text{(g)}$$

$$A_{SE} = \frac{\Pi}{4}\left(D^2 - D_{CP}^2\right) \qquad \text{(h)}$$

În funcție de valorile indicate în tabelul 2, se determină în succesiune valorile următorilor parametri de calcul marcați cu simbolul (x) în tabelul 2.

Costurile unitare (K_j) care se determină cu relația generalizată:

$$K_j = \frac{C_j}{G_j} \qquad \text{(lei/daN)} \qquad \text{(a)}$$

având pentru rezervorul considerat următoarele valori cifrice:
— pentru membrana centrală:

$$K_M = \frac{611\,000}{177\,000} = 3{,}45 \text{ lei/daN} \qquad \text{(b)}$$

— pentru pontoane:

$$K_p = \frac{759\,828}{162\,000} = 4{,}69 \text{ lei/daN} \qquad (5)\ (c)$$

— pentru sistemul de etanșare:

$$K_{SE} = \frac{351\,045}{116\,000} = 30{,}36 \text{ lei/daN} \qquad \text{(d)}$$

— pentru construcția metalică:

$$K_{CM} = \frac{555\,710}{130\,900} = 4{,}25 \text{ lei/daN} \qquad \text{(e)}$$

Grosimile echivalente (s_{ej}) pentru zonele semnificative raportate la aria (A) și costul unic (K_1), se determină cu relația generalizată:

$$s_{ej} = \frac{G_j}{8A} \cdot \frac{K_j}{K_1} \cdot 10^{-1} \qquad \text{(cm)} \qquad (6)\ (a)$$

având pentru rezervorul considerat următoarele valori cifrice:
— pentru membrana centrală:

$$s_{EM} = \frac{177\,000}{855\,39} \cdot \frac{3{,}46}{3{,}46} \cdot 10^{-1} = 0{,}399 \text{ cm} \qquad \text{(b)}$$

— pentru pontoane:

$$s_{EP} = \frac{162\,000}{855\,39} \cdot \frac{4{,}69}{3{,}46} \cdot 10^{-1} = 0{,}488 \quad \text{cm} \qquad \text{(c)}$$

— pentru sistemul de etanşare:

$$s_{eSE} = \frac{11\,600}{8.5539} \cdot \frac{3096}{3{,}46} \cdot 10^{-1} = 0{,}227 \quad \text{cm} \qquad \text{(d)}$$

— pentru construcţia metalică:

$$s_{eCM} = \frac{130\,900}{8.5539} \cdot \frac{4{,}05}{3{,}46} \cdot 10^{-1} = 0{,}362 \quad \text{cm} \qquad \text{(e)}$$

Grosimea de calcul a capacului (s_{cc}) aferentă membranei centrale, pontoanelor, sistemului de etanşare, construcţiilor metalice, considerată ca o grosime echivalentă ponderată, se determină cu relaţia:

$$s_{cc} = \sum_{i=1}^{4} s_{ei} = s_{eM} + s_{eP} + s_{eSE} + S_{eCM} \qquad (7)\ \text{(a)}$$

aplicată numeric:

$$s_{cc} = 0{,}399 + 0{,}488 + 0{,}227 + 0{,}362 = 1{,}476 \quad \text{cm} \qquad \text{(b)}$$

Pentru rezervoare cu capac fix susţinut de centuri şi stîlpi cu repartiţie în cîmp

În acest caz, grosimea echivalentă a construcţiei metalice se determină mult mai uşor, folosind calcule directe. Calculul este exemplificat grafic în figura 3, conform dezvoltărilor.

Greutatea căpriorilor se determină cu relaţia:

$$G_c = \sum_{1=i}^{n} (4\, n_{CTi} \cdot 1_{cii} \cdot q_{cii}) + 4\, n_{cTn} \cdot 1_{ecn} \cdot q_{cen} \qquad (8)\ \text{(a)}$$

unde:

n_{CTi} este numărul laturilor centurii de ordinul „i", buc;
n_{cTn} — numărul laturilor centurii de ordinul „n", buc.;
l_{cii} — lungimea medie a căpriorilor de intrare pe centura de ordinul „i", m;
q_{cii} — greutatea unitară a căpriorilor de intrare pe centura de ordinul „i", daN/m;
l_{cen} — lungimea medie a căpriorilor la ieşire pe centura de ordinul „n", m;
q_{cen} — greutatea unitară a căpriorilor la ieşire pe centura de ordinul „n", daN/m.

În funcţie de elementele dimensionale luate din documentaţie, greutatea căpriorilor pentru cazul considerat are valoarea;

$$G_c = 4 \cdot 5 \cdot 4{,}57 \cdot 7{,}09 + 4 \cdot 10 \cdot 5{,}82 \cdot 10{,}46 + 4 \cdot 15 \cdot 5{,}32 \cdot$$

$$\cdot 10{,}6 + 4 \cdot 10 \cdot 5{,}38 \cdot 10{,}6 + 4 \cdot 25 \cdot 5{,}42 \cdot 10{,}6 + 4 \cdot 25 \cdot 5{,}18 \cdot$$

$$\cdot 8{,}64 = 21\,282{,}58 \text{ daN} \qquad \text{(b)}$$

Greutatea centurilor poligonale se determină cu relaţia:

$$G_{cT} = 2 \sum_{1\ k}^{n} \cdot n_{cPK} \cdot n_{cTK} \cdot l_k \cdot q_k \qquad (9)\ \text{(a)}$$

unde:

n_{cPK} este numărul de centuri poligonale. buc;
n_{cTK} — numărul laturilor centurii de ordinul „K", buc.;
l_k — lungimea laturii centurii de ordinul „k", m;
q_k — greutatea unitară a centurii de ordinul „k", daN/m.

În funcţie de elementele dimensionale luate din documentaţie, greutatea centurilor are valoarea:

$$G_{cT} = 2(5 \cdot 6{,}99 \cdot 21{,}9 + \quad \cdot 6{,}659 \cdot 18{,}3 + 6{,}67 \cdot 15 \cdot 17{,}9 +$$

$$20 \cdot 6{,}6742 \cdot 17{,}9 + 25 \cdot 6{,}752 \cdot 17{,}9) = 18 \cdot 366{,}8 \text{ daN} \qquad \text{(b)}$$

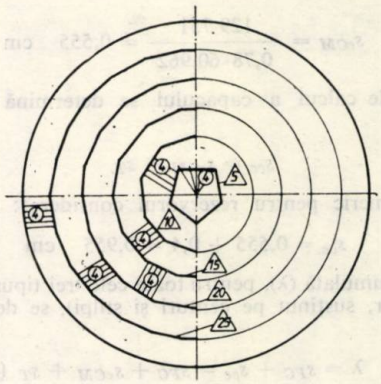


Fig. 3

5 — centură poligonală-pentagonală.
10 — centură poligonală-dodecagonală.
15 — centură poligonală cu 15 laturi.
20 — centură poligonală cu 20 laturi.
25 — centură poligonală cu 25 laturi.
4 — căpriori.
3 — stîlpi.
2 — stîlp central.
1 — manta.

Greutatea stîlpilor de susţinere a centurilor se determină cu relaţia:

$$G_{ST} = 1{,}1 \cdot q_{STK} \sum_{1\ k}^{n} \cdot n_{CTK} \cdot h_{sTK} \quad (daN) \qquad (10\ \text{(a)}$$

unde:

n_{CTK} este numărul de laturi ale centurii de ordinul „k", buc;
h_{sTK} — înălţimea stîlpilor centurii de ordinul „k", m;
q_{STK} — greutatea unitară a stîlpilor centurii de ordinul „k", daN/m;
1,1 — coeficient de corecţie (de amplificare) a greutăţii ţinînd seama de materialul folosit pentru construcţia plăcilor sistemelor de fixare.

În funcţie de elementele dimensionale luate din documentaţie, greutatea stîlpilor pentru cazul considerat are valoarea:

$$G_{ST} = 1{,}1 \cdot 2 \cdot 28{,}80(5 \cdot 20{,}9166 + 10 \cdot 20{,}74293 + 15 \cdot 20{,}55972 +$$

$$+ 20 \cdot 20{,}3715 + 25 \cdot 20{,}55972 + 20 \cdot 20{,}3715 + 25 \cdot 20{,}18327) =$$

$$= 88668{,}7 \text{ dan} \qquad \text{(b)}$$

Greutatea stîlpului central (se determină prin calcule directe):

— pentru rezervorul considerat:

$$G_{SC} = 1433{,}376 \text{ daN}$$

Greutatea totală şi grosimea echivalentă a construcţiei metalice se determină cu relaţiile:

$$G_{CM} = G_c + G_{CP} + G_{ST} + G_{SC} \quad (\text{da}N) \qquad (11)\ \text{(a)}$$

Aplicat numeric:

$$G_{CM} = 21282{,}28 + 18366{,}8 + 88668{,}78 + 1433{,}376 =$$

$$= 129751{,}16 \text{ daN} \qquad \text{(b)}$$

Grosimea echivalentă a construcţiei metalice (s_{eCM}) se determină cu relaţia:

$$s_{eCM} = \frac{G_{CM}}{2\,\Pi\,D^2} \cdot 10^{-1} \text{ (cm)} \qquad \text{(c)}$$

unde diametrul D este exprimat în m

Aplicat numeric:

$$s_{eCM} = \frac{129\,751}{0{,}78 \cdot 60{,}962} = 0{,}555 \quad \text{cm} \qquad \text{(d)}$$

Grosimea de calcul a capacului se determină cu relația directă:

$$s_{cc} = s_{eCM} + s_T \qquad (12)\ (a)$$

Aplicat numeric pentru rezervorul considerat:

$$s_{cc} = 0{,}555 + 0{,}4 = 0{,}955 \quad \text{cm} \qquad \text{(b)}$$

Grosimea cumulată (λ), pentru toate cele trei tipuri de capace (fix, plutitor, susținut pe centuri și stîlpi), se determină cu relația:

$$\lambda = s_{FC} + s_{cc} = s_{FC} + s_{eCM} + s_T \ \text{(cm)} \qquad (13)$$

Volumele de metal pe cele patru zone specifice (0, 1, 2, 3) se determină conform dezvoltărilor:

a. *Volumul de metal pentru zona fund-capac (o)* se determină pe considerente geometrice cu relația directă:

$$V_0 = \frac{\Pi D^2}{4} \lambda \qquad (14)\ (a)$$

și ținînd seama de relația (1,*d*):

$$V_0 = \frac{V\lambda}{H} \qquad \text{(b)}$$

Greutatea de metal pentru această zonă este dată de relația:

$$G_0 8 \cdot 10^{-3} \cdot V_0 = 8 \cdot 10^{-3} \frac{V\lambda}{H} \ \text{(daN)} \qquad (15)$$

Costul total pentru zona fund-capac (0) se determină cu relația:

$$C_0 = K_1 \cdot G_0 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot K_1 \cdot \frac{V\lambda}{H} \qquad (16)\ (a)$$

și notînd gruparea de termeni:

$$8 \cdot 10^{-3} \cdot V\lambda K_1 = E_{x_0} \qquad \text{(b)}$$

costul C_0 devine:

$$C_0 = E_{x_0} \cdot \frac{1}{H} \qquad \text{(c)}$$

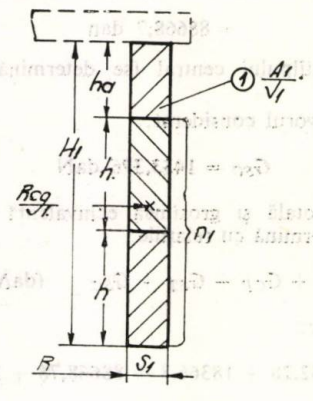


Fig. 4

A1 — aria de secțiune a zonei. 1.
H1 — înălțimea de manta de grosime constantă, (zona 1).
h — înălțimea verolei.
ha — înălțimea verolei anormale.
n1 — numărul de verole de grosimie constantă.
Rcg1 — raza după centrul de masă al ariei A1.
R — raza rezervorului.
s1 — grosimea constantantă a verolelor din zona 1.
V1 — volumul de metal al zonei 1.

b. *Pentru zona manta de grosime constantă, realizată din material de calitatea I*

Se determină conform dezvoltărilor ce urmează:
Grosimea de manta se determină cu relația:

$$s_1 = \frac{\gamma H_1 D}{2 \varphi \sigma_1} \ \text{(cm)} \qquad (17)\ (a)$$

Notînd:

$$\frac{\sigma_1}{\gamma} = \alpha 1 \qquad \text{(b)}$$

relația (17,a) capătă expresia:

$$s_1 = \frac{H_1 D}{2 \varphi \alpha_1} \qquad \text{(c)}$$

Aria de metal pentru această zonă se determină cu relația:

$$A_1 + s_1 \cdot H_1 \ \text{(cm}^2\text{)} \qquad (18)$$

Volumul de metal aferent se determină ținînd seama de regula lui Pappus-Guldin și notațiile din figura 4 și este dat de relația:

$$V_1 = 2\Pi R_{cg} \cdot A_1 \simeq \Pi D A_1 \qquad (19)\ (a)$$

și ținînd seamă de relațiile (17,b) și (18):

$$V_1 = \Pi D \cdot \frac{H_1 D}{2 \alpha_1 \varphi} H_1 = \frac{\Pi D^2 H_1^2}{2 \alpha_1 \varphi} = \frac{4 V H_1^2}{2 \alpha_1 \varphi} \frac{1}{H} \qquad \text{(b)}$$

Greutatea de metal pentru această zonă este dată de relația:

$$G_1 = 8 \cdot 10^{-3} \cdot V_1 \ \text{(daN)} \qquad (20)$$

Costul pentru zona respectivă este:

$$C_1 = K_1 \cdot G_1 = 8 \cdot 10^{-3} \frac{4 V H_1^2}{2 \alpha_1 \varphi} K_1 \cdot \frac{1}{H} \quad \text{(lei)} \qquad (21)\ (a)$$

Și notînd gruparea de termeni:

$$8 \cdot 10^{-3} \cdot K_1 \cdot \frac{4 V H_1}{2 \alpha_1 \varphi} = E_{x_1} \qquad \text{(b)}$$

se obține în final:

$$C_1 = E_{x_1} \cdot \frac{1}{H} \qquad \text{(c)}$$

c. *Pentru zona activă de manta de grosime variabilă în trepte, realizată din material de calitatea a II-a*

Cu referire la notațiile din figura 5, se pot formula și scrie următoarele relații:

$$A_2 = \frac{s + s_1}{2} H_2 \qquad (\text{cm}^2) \qquad (22)\ (a)$$

în care grosimile (s_i) și (s) se determină cu relațiile:

$$s_1 = \frac{H_1 D}{2 \alpha_1 \varphi} \qquad \text{(b)}$$

$$s = \frac{H D}{2 \alpha_2 \varphi} \qquad \text{(c)}$$

în care:

$$\alpha_2 = \frac{\sigma_2}{\gamma}$$

Înlocuind relațiile (22, *b*) și (22, *c*) în relația (22, *a*) aceasta capătă expresia:

$$A_2 = \frac{\frac{H_1 D}{2 \varphi \alpha_1} + \frac{HD}{2 \varphi \alpha_2}}{2} (H - H_1) \qquad \text{(d)}$$

care operată devine:

$$A_2 = \frac{D}{4\varphi}\left(\frac{H_1}{\alpha_1} + \frac{H}{\alpha_2}\right)(H - H_1) =$$

$$= \frac{D}{4\,\varphi\alpha_1\alpha_2}(H_1\alpha_2 + H\alpha_1)(H - H_1) = \quad \text{(e)}$$

$$= \frac{D}{4\,\varphi\alpha_1\alpha_2}\left(H_1 H\alpha_2 + H^2\alpha_1 - H_1^2\alpha_2 - HH_1\alpha_1\right)$$

Volumul aferent zonei a 2-a se determină ținînd seama de regula lui Pappus-Guldin cu relația:

$$V_2 = 2\Pi\, R_{Cg2}\, A_2 \simeq \Pi\, DA_2 \qquad (23)\ (a)$$

care, ținînd seama de relația (22, *e*), devine:

$$V_2 = \frac{\Pi D^2}{4\,\varphi\alpha_1\alpha_2}\left(H_1 H\alpha_2 + H^2\alpha_1 - H_1^2\alpha_2 - HH_1\alpha_1\right) \qquad (b)$$

sau încă operat:

$$V_2 = \frac{\Pi D^2}{4\,\varphi\alpha_1\alpha_2}\cdot HH_1\alpha_2 + \frac{\Pi D^2}{4\,\varphi\alpha_1\alpha_2}H^2\alpha_1 -$$

$$- \frac{\Pi D^2}{4\,\varphi\alpha_1\alpha_2}H_1^2\alpha_2 - \frac{\Pi D^2}{4\,\varphi\alpha_1\alpha_2}HH_1\alpha_1 \qquad (c)$$

și, în final, ținînd seama de relația volumului:

$$V_2 = \frac{VH_1}{\varphi\alpha_1} + \frac{VH}{\varphi\alpha_2} - \frac{VH_1^2}{\varphi\alpha_1}\frac{1}{H} - \frac{VH_1}{\varphi\alpha_2} \qquad (d)$$

Greutatea de metal pentru zona a 2-a este dată de relația:

$$G_2 = 8\cdot 10^{-3}\, V_2 \quad (\text{daN}) \qquad (24)\ (a)$$

și ținînd seama de relația (23, d):

$$G_2 = 8\cdot 10^{-3}\,\frac{1}{\varphi}\left(\frac{VH_1}{\alpha_1} + \frac{V}{\alpha_2}H - \frac{VH_1^2}{\alpha_1}\cdot\frac{1}{H} - \frac{VH_1}{\alpha_2}\right) \qquad (b)$$

Costul pentru zona a 2-a este:

$$C_2 = K_2 G_2 \quad (\text{lei}) \qquad (25)\ (a)$$

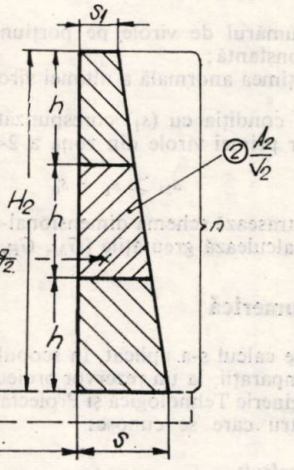


Fig. 5:

A2 — aria de secțiune activă a zonei 2.
H2 — înălțimea de manta de grosime variabilă în trepte.
h — înălțimea verolei.
n — numărul de verole de grosime variabilă.
Reg2 — raza după centrul de masă al ariei A2.
R — raza rezervorului.
s1 — grosimea constantă a verolelor din zona 1.
s — grosimea primei verole.
V2 — volumul de metal activ al zonei 2.

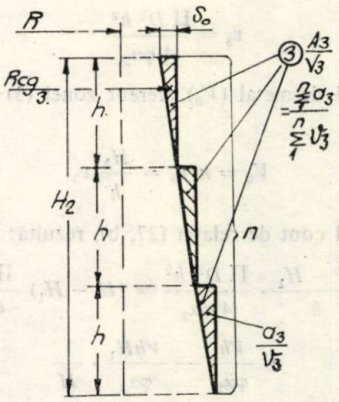


Fig. 6:

a3 — aria de secțiune de rotunjire aferentă unei verole.
A3 — aria de secțiune neactivă a zonei 3.
H2 — înălțimea de manta de grosime variabilă în trepte.
h — înălțimea unei verole.
n — numărul de verole de grosime variabilă.
Req3 — raza după centrul de masă al ariei a3.
R — raza rezervorului.
S_o — diferența de grosime dintre verole (saltul).
v3 — volumul de metal neactiv aferent unei verole.
V3 — volumul de metan neactiv aferent zonei 3.
3 — zona 3 -a.

și ținînd seamă de relația (24, b):

$$C_2 = 8\cdot 10^{-3}\cdot K_2\cdot\frac{1}{\varphi}\left(\frac{VH_1}{\alpha_1} + \frac{V}{\alpha_2}H - \frac{VH_1^2}{\alpha_1}\cdot\frac{1}{H} = \frac{VH_1}{\alpha_2}\right) \qquad (b)$$

Adoptînd în continuare pentru grupările de termeni expresiile

$$8\cdot 10^{-3}\cdot K_2\cdot\frac{VH_1}{\varphi\alpha_1} = E_{x2} \qquad (c)$$

$$8\cdot 10^{-3}\cdot K_2\cdot\frac{V}{\varphi\alpha_2} = E_{x3} \qquad (d)$$

$$8\cdot 10^{-3}\cdot K_2\cdot\frac{VH_1^2}{\varphi\alpha_1} = E_{x4} \qquad (e)$$

$$8\cdot 10^{-3}K_2\cdot\frac{VH_1}{\varphi\alpha_2} = E_{x5} \qquad (f)$$

relația (25, a), care dă restul pentru zona a 2-a, capătă expresia:

$$C_2 = E_{x2} + E_{x3}\,H - E_{x4}\frac{1}{H} - E_{x5} \qquad (g)$$

d. *Pentru secțiunea neactivă de manta de grosime variabilă în trepte realizată din calitatea a II-a de material*

Elementele dimensionale și notațiile de calcul semnificative sînt indicate în figura 6.

Aria aferentă unei virole (a_3) este dată de relația:

$$a_3 = \frac{s_a\cdot h}{2} \qquad (26)\ (a)$$

unde:

$$s_0 = \frac{hD}{2\,\varphi\alpha_2} \qquad (b)$$

Înlocuind relația (26, b) în relația (26, a), aceasta capătă expresia:

$$a_3 = \frac{h}{2}\cdot\frac{hD}{2\,\varphi\alpha_2} = \frac{h^2 D}{4\,\varphi\alpha_2} \qquad (c)$$

Volumul de metal aferent unei virole (V_3) este dat de relația:

$$v_3 = \Pi\, D_{cg}\cdot a_3 \simeq \Pi\, D\cdot a_3 \qquad (27)\ (a)$$

Ţinînd seama de relaţia (26, c):

$$v_3 = \frac{\Pi D^2 h^2}{4 \varphi \alpha_2} \qquad (b)$$

Volumul total de metal (V_3) aferent zonei (3) se determină cu relaţia:

$$V_3 = n \cdot v_3 = \frac{H_2}{h} v_3 \qquad (28)\ (a)$$

în care, ţinînd cont de relaţia (27, b), rezultă:

$$V_3 = \frac{H - H_1}{h} \cdot \frac{\Pi D^2 \cdot h^2}{4 \varphi \alpha_2} = (H - H_1) \frac{\Pi D^2 h}{4 \varphi \alpha_2} =$$

$$= \frac{Vh}{\varphi \alpha_2} - \frac{VhH_1}{\varphi \alpha_2} \cdot \frac{1}{H} \qquad (b)$$

Greutatea de metal aferentă zonei a 3-a este dată de relaţia:

$$G_3 = 8 \cdot 10^{-3} V_3 \quad (\text{daN}) \qquad (29)$$

Costul aferent zonei a 3-a este dat, ţinînd seamă de relaţiile: (28,b) şi (29), de relaţia:

$$C_3 = K_2 \cdot G_3 = 8 \cdot 10^{-3} K_2 \left(\frac{Vh}{\varphi \alpha_2} - \frac{VhH_1}{\varphi \alpha_2} \cdot \frac{1}{H} \right) \qquad (30)\ (a)$$

şi notînd grupările de termeni:

$$8 \cdot 10^{-3} \cdot K_2 \cdot \frac{Vh}{\varphi \alpha_2} = E_{x_6} \qquad (b)$$

$$8 \cdot 10^{-3} K_2 \frac{VhH_1}{\varphi \alpha_2} = E_{x_7} \qquad (c)$$

costul se determină în final cu relaţia:

$$C_3 = E_{x_6} - E_{x_7} \cdot \frac{1}{H} \qquad (d)$$

e. *Calculul costului teoretic total al rezervorului*

Costul teoretic total al rezervorului (C_{total} se determină prin sumarea costurilor zonelor (0,1,2,3) şi se determină cu relaţia:

$$C_{\text{total}} = C_0 + C_i + C_2 + C_3 \qquad (31)\ (a)$$

Înlocuind costurile C_0, C_1, C_2, C_3 conform relaţiilor (16, *c*) (21, *c*), (25, *g*), (30, *d*), costul total devine:

$$C_{\text{total}} = E_{x_0} \frac{1}{H} + E_{x_1} \frac{1}{H} + E_{x_2} +$$

$$+ E_{x_3} H - E_{x_4} \frac{1}{H} \cdot E_{x_5} + E_{x_6} - E_{x_7} \frac{1}{H} \qquad (b)$$

f. *Calculul dimensiunilor optim-economice teoretice*

Pentru determinarea dimensiunilor optim-economice teoretice (H_{0pt} şi D_{0pT}) se aplică criteriile de minim (al extremelor) funcţiei definită de relaţia (32, b) conform dezvoltărilor. Ecuaţia care anulează derivata are expresia:

$$\frac{dC}{dH} = 0 - E_{x_0} \frac{1}{H^2} - E_{x_1} \frac{1}{H^2} + E_{x_3} H +$$

$$+ E_{x_4} \frac{1}{H^2} + E_{x_7} \frac{1}{H^2} = 0 \qquad (32)$$

Aducînd la acelaşi unitar, ecuaţia devine:

$$- E_{x_0} - E_{x_1} + E_{x_3} H^2 + E_{x_4} + E_{x_7} = 0 \qquad (33)$$

care, rezolvată de înălţimea optim-economică teoretică:

$$H = H_{0pT} = \sqrt{\frac{E_{x_0} + E_{x_1} - E_{x_4} - E_{x_7}}{E_{x_3}}} \qquad (34)$$

şi prin înlocuirea în relaţia volumului, se obţine diametru optim–economic teoretic cu relaţia:

$$D_{0pT} = 2 \sqrt{\frac{V}{\Pi \cdot H_{0pT}}} \qquad (35)$$

g. *Precizări lămuriri şi calcule suplimentare proprii metodei*

Calculul dimensiunilor optim-economice teoretice (H_{0pT} şi D_{0pT}) se efectuează ţinînd seama de variantele constructive pentru capac (fix, plutitor susţinut pe căpriori şi centuri, stîlpi cu repartiţie în cîmp) conform schemei: Se determină s_{Fc}, s_{cc}, λ, se alege şi înălţimea H_1, se determină (calculează) în continuare valorile expresiilor grupărilor de termeni E_{x_0}, E_{x_1}, E_{x_3}, E_{x_4}, E_{x_7}, se calculează H_{0pT} şi D_{0pT}.

În continuare, pentru a finaliza calculul de dimensionare mai trebuie efectuate următoarele calcule suplimentare:

– se calculează înălţimea optimă reală (H_{0p}) care ţine seamă de gradul de umplere, folosind relaţia:

$$H_{0p} = \frac{H_{0pT}}{\eta} \qquad (36)$$

unde η este gradul de umplere egal cu raportul dintre volumele umplut nominal (V_M) şi geometric al rezervorului (V_G), avînd valorile:

$$\eta = 0{,}90 - 0{,}96$$

– se determină înălţimea H_2 cu relaţia:

$$H_2 = H_{0p} - H_1 \qquad (37)$$

– se calculează numărul teoretic de virole pentru zona de înălţime (H_2) şi calitate a II-a de metal, cu relaţia:

$$n = \frac{H_2}{h} \qquad (38)$$

– se alege numărul real de virole (n_R) ca multiplu de număr întreg şi înălţimea corectată (H_{2c}) are expresia:

$$H_{2c} = n_R \cdot h \qquad (39)$$

– se determină înălţimea H_1 corectată (H_{1C}) cu relaţia:

$$H_{1c} = H_{0p} - H_{2c} \qquad (40)$$

– se determină structura zonei de manta de grosime constantă şi calitatea I de material, cu relaţia:

$$H_{1R} = n_1 h + h_a \qquad (41)$$

unde:

n_1 este numărul de virole pe porţiunea de grosime (s_1) constantă;

h_a – lăţimea anormală a ultimei virole, (cm)

– se verifică condiţia cu (s_1) corespunzător lui (H_1) şi (s_{21}) corespunzător primei virole din zona a 2-a (s_{21}) să satisfacă:

$$s_{21} \geqslant s_1 + s_0 \qquad (42)$$

– în final se trasează schema dimensional-constructivă pentru manta şi se calculează greutăţile (G_M, G_F, G_c, G_T)

Aplicaţie numerică

Metoda de calcul s-a aplicat, în scopul de a permite efectuarea de comparaţii, la un rezervor proiectat de Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării-Ploieşti, pentru care se cunosc:

Date de calcul:

Volumul rezervorului: $V = 10^{10}$ cm^3; tipul capacului – fix susţinut pe construcţie metalică normală, densitatea de calcul a produsului $= \gamma = 0{,}83 \cdot 10^{-3}$ daN/cm^3, înălţimea unei virole: $h = 180$ cm; grosimea tablei inelului periferic: $s_{ip} = 0{,}9$ cm, grosimea tablei panoului central: $s_{pc} = 0{,}6$ cm, aria inelului periferic $A_{ip} = 1{,}3 \cdot 10^6$ cm^2, aria panoului central $A_{pc} = 7 \cdot 10^6$ cm^2, aria fundului $A_F = 8{,}3 \cdot 10^6$ cm^2; grosimea echivalentă a construcţiei metalice $s_{eCM} = 0{,}67$ cm; grosimea

Tabelul 3

H_1, m	$E_{x0}^* \times 8 \cdot 10^{-3}$	$E_{x1}^* \times 8 \cdot 10^{-3}$	$E_{x3}^* \times 8 \cdot 10^{-3}$	$E_{x4}^* \times 8 \cdot 10^{-3}$	$E_{x7}^* \times 8 \cdot 10^{-3}$	H, m	D, m	S_1, cm	H_2, m	$n = \frac{H_2}{h}$	H_{2C}, m	H_{0p}, m	H_{1C}, m
7	$6{,}2 \cdot 10^{10}$	$3{,}6 \cdot 10^{10}$	25 731	$2{,}3 \cdot 10^{10}$	$0{,}32 \cdot 10^{10}$	16,7	27,61	0,4	9,7	5	9	17,4	8,4
5	$6{,}2 \cdot 10^{10}$	$1{,}8 \cdot 10^{10}$	25 731	$1{,}16 \cdot 10^{10}$	$0{,}2 \cdot 10^{10}$	16,06	28,16	0,4	11,06	6	10,8	16,8	6
4	$6{,}2 \cdot 10^{10}$	$1{,}16 \cdot 10^{10}$	25 731	$0{,}7 \cdot 10^{10}$	$0{,}18 \cdot 10^{10}$	15,86	28,33	0,4	11,86	7	12,6	16,5	3,9

tablei capacului $s_T = 0{,}4$ cm, cifra de calitate a îmbinării sudate: $\varphi = 0{,}95$ (—); rezistența admisibilă a materialului de calitatea I (OL-32-STAS 500/2—77) $\sigma_1 = 849$ daN/cm^2; rezistența admisibilă a materialului de calitatea a II-a $\sigma_2 = 1533$ daN/cm^2; costul unitar pentru materialul de calitatea I $K_1 = 3{,}46$ lei/daN, costul unitar pentru materialul de calitatea a II-a; $K_2 = 4{,}40$ lei/daN, și, în plus, pentru studiul comparativ, încă: diametrul $D_{0pT} = D_{ep} = 3\,240$ cm; înălțimea optimă teoretică $H_{0pT} = H_{0p}$ 1 300 cm; greutate manta — $G_M = 138\,150$ daN; greutatea fundului $G_F = 45\,900$ daN; greutatea capacului $G_c = 50950$ daN/; greutatea totală $G_T = 235\,000$ daN.

Rezolvare:

— grosimea fundului (cf. 2): $s_{Fc} = 0{,}6 \dfrac{7 \cdot 10^6}{8{,}3 \cdot 10^6} + 0{,}9 \dfrac{1{,}3 \cdot 10^6}{8{,}3 \cdot 10^6} = 0{,}648$ cm

— grosimea cumulată (cf. 3): $\lambda = 0{,}67 + 0{,}4 + 0{,}648 = 1{,}7$ cm

— coeficientul α_1 (cf. 17): $\alpha_1 = \dfrac{0{,}849 \cdot 10^3}{0{,}83 \cdot 10^{-3}} = 10^6$ cm

— coeficientul α_2 (cf. 22, c): $\alpha_2 = \dfrac{1{,}533 \cdot 10^6}{0{,}83 \cdot 10^{-3}} = 1{,}8 \cdot 10^6$ cm

Valorile pentru grupările de termeni E_{x0} (cf. 16, *b*), E_{x1} (cf. 21, *b*), E_{x3} (cf. 25, *a*), E_{x4} (cf. 25, *e*) și E_{x7} (cf. 30, *c*), pentru trei înălțimi (H_1) semnificative ($H_1 = 4{,}5{,}7$) sînt redate sistematizat în tabelul 3. De asemenea, în tabelul 3 sînt sistematizate valorile pentru H_{0pT}, D_{0pT}, s_i, H_2, n, H_{2c} H_{0p}, H_{1c}

Tabelul 4

Relația particularizată:

$$s_j = \frac{H_j D}{2 \varphi \alpha_2} = H_j \cdot 8 \cdot 10^{-4}$$

Virola	Grosimea teoretică, cm	Grosimea reală, mm
s_7/s_{10}	$s_7 = s_8 = s_9 = s_{10} = 0{,}4$	4
s_6	$780 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 0{,}624$	6
s_5	$960 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 0{,}77$	8
s_4	$1\,140 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 0{,}912$	9
s_3	$1\,320 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 1{,}056$	11
s_2	$1\,500 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 1{,}2$	12
s_1	$1\,680 \cdot 8 \cdot 10^{-4} = 1{,}3$	13

Pe baza valorilor din tabelul 3 corespunzătoare înălțimii $H_1 = 5$ m $= 500$ cm, căreia îi corespunde $s_1 = 4$ mm, respectiv $s_{21} \simeq 4$ mm, s-a adoptat pentru manta structura cu grosimile indicate în tabelul 4.

Greutățile părților componente determinate prin calcule directe

— greutatea mantalei:

$$G_M = \Pi \cdot 28{,}16 \cdot 7{,}85\ [1{,}8(13 + 12 + 11 + 9 + 8 + 6 + 3.4) + 0{,}6 \cdot 4] = 90\,419 \text{ daN}$$

— greutatea fundului (G_F):

$$G_F = 45 \cdot 900 \frac{28{,}16^2}{33{,}4^2} = 34 \cdot 673 \text{ daN}$$

— greutatea capacului (G_c):

$$G_c = 50\,950 \cdot \frac{28{,}16^2}{32{,}4^2} = 38\,487 \text{ daN}$$

— greutatea totală (G_T):

$$G_T = 163579 \text{ daN}$$

$$G_{T\,\text{ISCIR}} = 235\,000 \text{ daN}$$

Diferența de greutate în valori absolute:

$$G = G_{T\,\text{ISCIR}} - G_T = 71\,421 \text{ daN}$$

Diferența (reducerea) la greutate în procente:

$$\% \Delta G = 30{,}4\,\%$$

Concluzii

Asupra metodei de calcul propuse, limitat numai la aspectele esențiale, se pot trage următoarele concluzii:

— metoda are un pregnant caracter original și sub formă aplicativă de calcul, metoda este foarte comod de aplicat;

— se vede că expresiile grupărilor de termene E_{x0}, E_{x1}, E_{x3}, E_{x4} și E_{x7} au structuri foarte simple și, deci, ușor de aplicat, același atribut putînd fi atașat și expresiilor dimensiunilor optim-economice teoretice (H_{0pT} și D_{0pT}) și reale (H_{0p} și D_{0p}).

Toate aceste calcule, avînd un volum mic, pot fi efectuate cu mijloace de calcul clasice.

— Metoda se poate aprecia ca foarte flexibilă, putînd fi aplicată în cazul principalelor tipuri de rezervoare cu capac fix, cu capac plutitor (flotant), cu capac susținut pe centuri și stîlpi cu repartiție în cîmp (pe întreaga suprafață a fundului).

— Față de alte realizări, în varianta bisortiment se obțin economii de metal și valorile însemnate. În exemplul prezentat, s-a analizat cazul unui rezervor cu capacitate $V = 10\,000$ m^3, în raport cu care s-au realizat economii de metal în valoare absolută $\Delta G = 71\,421$ daN și procentual $\Delta G\% = 30{,}4\%$.

Bibliografie

1. TEODORESCU, S. „Calculul și construcția utilajului petrochimic și de rafinării" XI, Ed. I.P.G., uz intern, Ploiești, 1979.

Intrat în redacție: 3.IV.1984

scurte comunicări

CRISTIAN ZĂINESCU, DUMITRU HANCU, ANI RAŞCA, RADU Z. TUDOSE

Lungimea de intrare în curgerea filmelor subţiri de lichid la numere Reynolds mari

Într-o lucrare anterioară [1], pentru definirea lungimii zonei fără valuri la curgerea în film subţire (numită şi lungime de stabilizare), s-a dedus o relaţie criterială, de forma:

$$\Pi_x = kRe^m \quad (1)$$

Aceasta a fost obţinută într-o analiză dimensională, prin generalizarea unor rezultate ale teoriei lui K a p i ţ a [2].

Compararea cu experimentul a arătat că sînt acceptabile dependenţe de tipul relaţiei (1). Totuşi, semnul exponentului m diferă de la un domeniu de numere Reynolds la altul. În figura 1, sînt reunite, pentru exemplificare, datele lui S t a i n t h o r p şi A l l e n [3] şi ale lui T a i l b y şi P o r t a l s k i [4], corespunzătoare unei curgeri verticale descendente a filmelor de apă [5]. Se observă că, la debite de curgere mici, lungimea de intrare scade cu numărul Reynolds (semnul lui m este negativ), în timp ce, la debite mijlocii, comportarea este inversă. Figura 1 evidenţiază, aşadar, un prim număr Reynolds critic:

$$Re_{cr,1} \simeq 80 \quad (2)$$

Creşterea lungimii de intrare cu numărul Reynolds are loc şi în domenii care depăşesc spaţiul figurii 1. Observaţiile vizuale şi fotografice ale lui T a i l b y şi P o r t a l s k i [4], cît şi propriile noastre determinări [1] au arătat că această comportare continuă pînă la numere Reynolds în jur de 2 000. Peste această valoare, datele nu au mai fost suficient de concludente. Scopul acestei lucrări este de a urmări evoluţia lungimii zonei fără valuri în domeniul unor numere Reynolds mari.

Instalaţia experimentală utilizată este descrisă într-o lucrare anterioară [6]. În esenţă, curgerea a avut loc pe un plan vertical din polimetacrilat de metil, lat de 30 cm şi lung de 2 m. Fluidul de lucru a fost apa la temperatura de 15°C. Etalarea filmului s-a efectuat prin deversare. Lungimea de intrare s-a determinat vizual, cu ajutorul unei scale gradate ataşată planului de curgere. Instalaţia a permis experimentări pînă la numere Reynolds în jur de 11 000.

Datele sînt ilustrate în figura 2, unde s-a reprezentat logaritmic dependenţa criteriului Π_x de numărul Reynolds. Printr-o analiză de regresie simplă, se regăseşte o primă variaţie cu pantă pozitivă:

$$\Pi_x = 0{,}416\ Re^{1{,}448} \quad (3)$$

Apoi, începînd cu un al doilea număr Reynolds critic:

$$Re_{cr,2} \simeq 3\,200 \quad (4)$$

comportarea curgerii se schimbă, exponentul m avînd valori negative, după relaţia:

$$\Pi_x = 1{,}422 \cdot 10^{10}\ Re^{-1{,}552} \quad (5)$$

Ing. CRISTIAN ZĂINESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi,
Ing. DUMITRU HANCU, ing. ANI RAŞCA, prof. dr. doc. RADU Z TUDOSE, Institutul Politehnic-Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

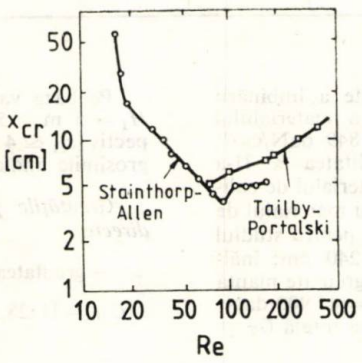


Fig. 1. Dependenţa lungimii de intrare de numărul Reynolds [5].

Notaţii

g —	acceleraţia gravitaţională, m/s²
K, k, m —	constante numerice
$Re = 4\ \rho\delta u_0/\eta$ —	numărul Reynolds
u_0 —	viteza medie, m/s
$x_{cr} = K\eta\sigma^{1/2}/(\rho^{3/2} g\, \delta^{3/2})$, —	lungimea zonei fără valuri, m
δ —	grosimea filmului, m
η —	viscozitatea dinamică, Ns/m²
$\Pi_x = \rho\, g\, x_{cr}^2/\sigma$ —	numărul lungimii de intrare
ρ —	densitatea, kg/m³
σ —	tensiunea superficială, N/m

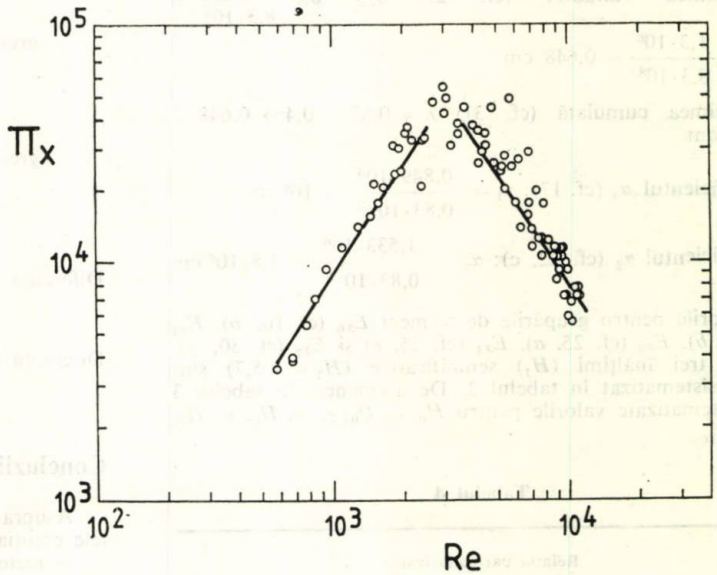


Fig. 2. Dependenţa criteriului Π_x de numărul Reynolds.

Cunoaşterea lungimii de intrare la curgerea filmelor subţiri de lichid are o importanţă majoră. Apariţia valurilor s-a dovedit un fenomen care intensifică procesele de transfer de căldură şi de masă la ambele interfeţe, provocînd o amestecare puternică în masa fluidului şi mărind suprafaţa de contact între faze. Lungimea de intrare constituie totodată, alături de grosime, coeficientul de frecare, frecvenţa valurilor, coeficienţii unitari de transfer etc., un „efect global" al curgerii. Cele două dependenţe total distincte în lungimea de intrare şi numărul Reynolds, evidenţiate în această lucrare, denotă modificări importante ale raporturilor de forţe care guvernează curgerea în film. De asemenea, împărţirea în regimuri de curgere şi, în special, delimitarea acestora sînt puse, încă o dată, în discuţie.

Bibliografie

1. ZĂINESCU, C. şi TUDOSE, R.Z., „Curgerea lichidelor în filme subţiri. Lungimea de stabilizare", Al II-lea Congres naţional de chimie, Bucureşti, 1981; Bul. Inst. Politehnic Iaşi, Mec., **28**, nr. 1–4, 1932, p. 85.
2. KAPIŢA, P.L., Zh. Eksp. Teor. Fiz., **18**, nr. 1, 1948, p. 3.
3. STAINTHORP, F. P. şi ALLEN, J. M., Trans. Inst. Chem. Eng., **43**, nr. 3, 1965, p. 85.
4. TAILBY, S. R. şi PORTALSKI, S., Chem. Eng. Sci., **17**, nr. 4, 1962, p. 283.
5. SPINDLER, B., „Stucture des vagues et mécanismes des transferts à l'interface des films liquides", Bibl. CEA-BIB-228, Oct. 1978, p. 30.
6. TUDOSE, R. Z., ZĂINESCU, C. şi SVIECINSCHI, M., Mem. Secţ. Şt., Acad. R. S. România, 3, nr. 1, 1980, p. 215.

Intrat în redacţie: 27-XII-1983

DOREL CRIȘAN, ZAMFIRA TOMA, MARIA ZAHARESCU, MARIA CRIȘAN

Metodă roentgen—structurală pentru determinarea gradului de schimb a Na^+ cu Ca^{2+} în zeoliți de tip A

Procesul de schimb ionic al zeoliților de tip Na—A cu ioni de Ca^{2+} este bine cunoscut și studiat de numeroși cercetători [1—5].

Schimbul este foarte rapid în primele etape, după care încetinește, conducînd la o alură în S a curbelor de schimb [4]. Din punct de vedere structural, schimbul Na^+ prin Ca^{2+} la zeolitul Na—A conduce la o redistribuire a pozițiilor rămase disponibile după plecarea sodiului, avînd drept consecință modificarea intensităților în spectrul de difracție și a parametrului de rețea. Pe baza acestor considerente, s-a încercat să se determine o corelație între gradul de schimb și modificările cu caracter structural amintite.

Partea experimentală

S-a lucrat utilizînd un zeolit Na—A de tip HAB-A40 care, după cum s-a arătat [6], este stoichiometric și bine cristalizat.

Schimbul cationic s-a realizat prin agitarea, timp de 15 min a zeolitului HAB-A40 într-o soluție de clorură de calciu, de diverse concentrații, la $pH = 10$, la o temperatură de $20 \pm 0{,}1°C$ (realizată prin termostatare). După filtrare, zeolitul a fost uscat în aer la temperatura ambiantă, analizat chimic și studiat cu ajutorul difracției de raze X.

Cantitatea de ioni de Ca^{2+} legată a fost determinată prin analiză chimică complexometrică, pe zeolitul activat la 800°C, timp de o oră.

Spectrele de difracție de raze X au fost obținute cu ajutorul unui generator TuR-M62, echipat cu un goniometru HZG-3 și un dispozitiv electronic de înregistrare pe hîrtie. S-a lucrat cu radiație CoKα, filtrată cu un filtru de Fe, tubul fiind alimentat la 40 kW și 35 mA. Viteza contorului a fost de 0,5°/min, iar viteza hîrtiei de 600 mm/h. Scala impulsurilor a fost de 6×10^4 imp./min, iar abaterea statistică 1%.

Pentru a urmări modificările structurale, respectiv, deplasarea liniilor de difracție și, implicit, variația parametrului de rețea, s-au înregistrat liniile (710, 550); (650, 643), și (910, 833) prin metoda pas-cu-pas, intervalul unui pas fiind de 0,01°. Pentru măsurătorile intensităților prin metoda pas-cu-pas s-a utilizat un numărător de impulsuri tip VA-G-120 cuplat cu goniometru HZG-3 și cu o imprimantă de tip VA-G-24A.

Pentru calcularea parametrului de rețea s-a utilizat atît componenta α_1 cît și componenta α_2 a liniilor de difracție, deoarece maximele de difracție prezintă o bună separare a acestor două componente.

Ing. DOREL CRIȘAN, chim. ZAMFIRA TOMA, dr. chim. MARIA ZAHARESCU și ing. MARIA CRIȘAN, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.

Rezultate și discuții

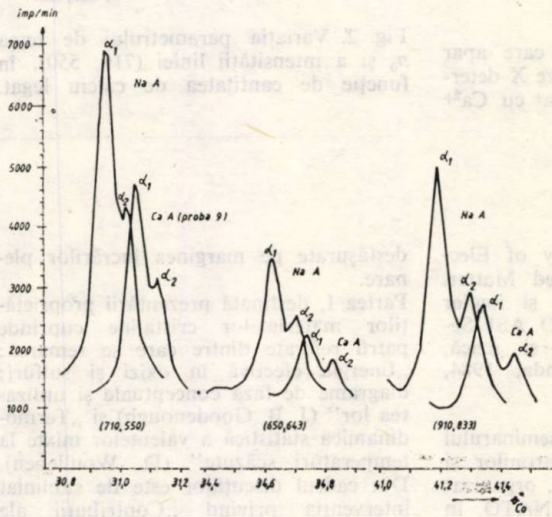
Pozițiile liniilor de difracție luate în studiu pentru zeolitul Na—A și forma în care Na^+ este schimbat complet cu Ca^{2+}, sînt prezentate în figura 1.

Se constată diferențe semnificative atît în ceea ce privește poziția cît și intensitatea liniilor de difracție studiate, ceea ce constituie o premisă pentru posibilitatea determinării gradului de schimb prin măsurarea acestor parametri.

Rezultatele analizei chimice și ale determinărilor de difracție de raze X, în funcție de gradul de schimb, sînt prezentate în tabelul 1, iar în figura 2 sînt reprezentate grafic variațiile intensități și ale parametrilor de rețea.

Se constată că intensitățile liniilor de difracție înregistrează o scădere continuă, pe măsura avansării schimbului cu calciu, ceea ce denotă schimbul efectiv în rețeaua cristalină a Na^+ cu Ca^{2+}. Scăderea de intensitate este mai pronunțată în probele în care calciul schimbat se situează pînă la ~75% din valoarea totală a schimbului, tinzînd către o valoare constantă pentru probele în care Na^+ este total schimbat cu Ca^{2+}.

În probele în care schimbul nu a avut loc, cu toate că analiza chimică îl pune în evidență (prin scăderea concentrației



Fiig. 1. Liniile de difracție (710, 550), (650, 643) și (910, 833) a zeolitului HAB — A40 neschimbat (proba 1, tabelul 1) și a zeolitului HAB—A 40 complet schimbat cu calciu (proba 9, tabelul 1).

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE ȘI ALE DETERMINĂRILOR DE DIFRACȚIE DE RAZE X

Proba	CaO_1, mg/l	CaO legat, mg/g zeolit	a_0, Å	Intensitatea liniei (710,550), %
HAB Na A	—	—	12,300±0,003	100
1	50	48	12,299±0,003	93
2	100	98	12,294±0,003	73
3	120	116	12,282±0,003	67
4	130	125	12,271±0,003	52
5	140	134	12,265±0,003	45
6	150	141	12,262±0,003	46
7	200	159	12,259±0,003	44
8	250	164	12,257±0,003	45
9	300	176	12,256±0,003	45

Ca^{2+} din soluția cu care se face schimbul), spectrul de difracție indică o amorfizare a zeolitului. Acest fapt este evidențiat prin scăderea sensibilă a intensității și creșterea semilărgimii liniilor de difracție, în care caz nu se mai pot separa componentele α_1 și α_2, parametrul de rețea rămînînd practic nemodificat. Scăderea concentrației Ca^{2+} din soluția de schimb se explică prin adsorbția sa pe suprafața zeolitului și deteriorarea parțială a rețelei zeolitice.

În ceea ce privește valoarea parametrului celulei elementare, acesta rămîne practic constant pînă la realizarea schimbului de Na^+ cu Ca^{2+} într-o proporție de aproximativ 50%. Acest fapt este în concordanță cu datele din literatura de specialitate [5] care arată că la un schimb cuprins între 25—45% apare o discontinuitate a proprietăților absorbtive, datorită trecerii dimensiunilor porilor de la 4 la 5Å, deci, datorită modificărilor structurale.

Concluzii

S-au evidențiat modificările care apar în spectrele de difracție de raze X determinate de schimbul ionic a Na^+ cu Ca^{2+} în zeoliții de tip A.

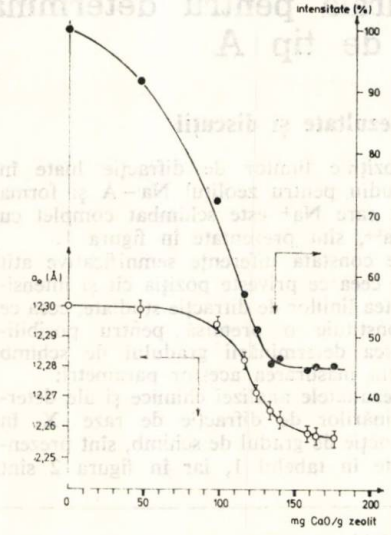


Fig. 2. Variația parametrului de rețea a_0 și a intensității liniei (710, 550), în funcție de cantitatea de calciu legat.

Corelînd rezultatele obținute, s-a stabilit că metoda de difracție de raze X permite determinarea gradului de schimb al Na^+ cu Ca^{2+} Metoda este mai rapidă decît analiza chimică și permite o caracterizare mai exactă a schimbului Na^+ cu Ca^{2+} în rețeaua zeolitului, deoarece nu este influențată de cantitatea de calciu absorbită în probă, ci numai de Ca^{2+} legat efectiv în scheletul zeolitic.

Bibliografie

1. GAL, I. J., JENKOVIC, O., MALCIC, S. RADONOV, P. și TODORIC, M., Trans. Faraday Soc. **67**, 1971, p. 999.
2. BRECK, D. W., EVERSOLE, W. G., MILTON, R. M., REED, T. B. și THOMAS, T. L., J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1956, p. 5963.
3. RUSSU, D. și HILOHI, D., Rev. Chim. (București) **21**, nr. 3, 1970, p. 145.
4. WOLF, F. și FÜRTIG, H., Kolloid Z. Z. Polymere **206**,, nr. 1, 1965, p. 48.
5. MURAT, M., MANGE, M., THOMAS, J. L. și EYRAUD, C., Chimie Analytique **52**, nr. 1, 1970, p. 57.
6. SAHINI, M., TĂNASE, G., BRĂILEANU, A., DRĂGAN, N., TOMA, Z., ZAHARESCU, M. și ANTON, E., Primul simpozion tehnico-științific „Zeoliții în tehnologia modernă", Iași, 28—29 oct. 1983, I. 33, p. 20.

Intrat în redacție: 17.VII.1984

recenzii

* * * Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter. **Fizica și chimia electronilor și ionilor în materia condensată.** NATO ASI Series, Seria C: matematică și fizică, vol. 130, Ed. Reidel, Olanda, 1984, 732 pag.

Volumul prezintă lucrările seminarului privind fizica și chimia electronilor și ionilor în materia condensată, organizat de Comitetul Științific al NATO în cadrul Laboratorului Cavendish din Cambridge, în perioada 6—17 septembrie 1983. Seminarul, care a reunit 108 participanți a urmărit realizarea unui dialog între fizicieni și chimiști de renume ai timpului nostru, cu scopul de a contribui la rezolvarea unor probleme teoretice și experimentale ale acestui domeniu, dintre care se pot aminti:

— înțelegerea tipului de interacțiuni ce au loc între perechile de electroni și care influențează mișcarea electronilor și ionilor în fază condensată. În cadrul seminarului, conceptul de energie Hubbard a ocupat locul central în explicarea fenomenelor care au loc în compușii cu valență mixtă și în semiconductorii amorfi;

— elucidarea unor probleme privind o serie de materiale cu aplicații în domeniul electronicii, noi tipuri de conductori (compuși organici liniari donor-acceptori, grafit intercalat, poliacetilenă), noi tipuri de baterii, lubrifianți solizi și catalizatori;

— înțelegerea fenomenelor critice ce au loc în fază condensată și care prezintă importanță aplicativă, cum ar fi, de exemplu, îmbogățirea izotopilor.

Problemele principale sînt grupate în cuprinsul a patru capitole, fiecare constituind subiectul unor lucrări plenare. Volumul prezintă, în cadrul capitolelor corespunzătoare, rezumatul discuțiilor desfășurate pe marginea lucrărilor plenare.

Partea I, destinată prezentării proprietăților materialelor cristaline cuprinde patru referate dintre care se remarcă: „Energia efectivă în oxizi și sulfuri: diagrame de fază conceptuale și utilizarea lor" (J. B. Goodenough) și „Termodinamica statistică a valențelor mixte la temperaturi scăzute" (D. Woulleben). Din cadrul discuțiilor este de subliniat intervenția privind „Contribuții ale chimiei stării solide la diversificarea studiilor privind tranziția metal-izolator" (J. P. Doumerc).

Proprietățile lichidelor și solidelor amorfe au constituit tema lucrărilor ce fac obiectul părții a II-a a volumului. Începînd cu prezentarea unor aspecte teoretice privind „Proprietățile electronice ale semiconductorilor necristalini" (E.A. Davis) și „Termodinamica sistemelor ionice condensate" (K. S. Pitzer), capitolul cuprinde, în continuare, alte cîteva contribuții în legătură cu unele aspecte practice, dintre care se pot reține: „Proprietățile de transport în cazul tranziției metal-izolator pentru sistemul metal-soluție amoniac" (J. C. Thompson) și „Relația structură-transport în săruri topite" (K. G. Weil). Sub acest ultim titlu, se prezintă o serie de rezultate obținute pe baza unor experimente prin difracție de neutroni privind structura și proprietățile de transport ale halogenurilor alcaline în stare topită. Autorul insistă asupra efectului de rupere a structurii prin dopare ionică, efect ce poate fi dedus din date termodinamice precum și din date privind viscozitatea topiturii.

Sub titlul „Tranziții metal-izolator", în partea a III-a se aprofundează unele probleme antamate în capitolul anterior. O atenție deosebită se acordă stării de „conductivitate metalică minimă", concept care este valabil pentru sistemele lichide și parțial pentru solide. De reținut aici și lucrarea „Termodinamica și electrochimia soluției sodiu-amoniac și a electronilor solvatați în amoniac" (U. Schindewolf). Studii electrochimice și de termodinamică au evidențiat o altă instabilitate de fază în cazul soluțiilor sodiu-amoniac, care se poate corela cu formarea $Na(NH_3)_3$, un nou compus solid sodiu-amoniac.

O deosebită atenție a fost acordată problemelor legate de așa-numitele materiale subdimensionale (LDS). În această categorie intră materialele „zero dimensionale" (Od), caracterizate prin structuri aglomerate, materialele „unidimensionale" (1d) sau structurile tip lanț și, respectiv, materialele „bidimensionale" (2d), caracterizate prin structuri stratificate. Pe parcursul celor patru subcapitole ale acestei părți se tratează multiple aspecte teoretice și practice privind structurile (1d) și 2d). De reținut în acest sens lucrările plenare „Structura de bandă și proprietățile optice ale compușilor stratificați" (W. Y. Liang) și „Intercalarea LDS cu molecule donor și acceptor" (J. Y. Acrivos), privind materialele (2d) și, respectiv, „Superconductori organici: conductori quasi-unidimensionali, superconductori anormali, materiale de perspectivă" (D. Jérome) și „Proprietățile electronice ale polimerilor conjugați" (R. H. Friend) pentru materialele (1d).

Un index al autorilor și, respectiv, un index pe subiecte vin să completeze această culegere de lucrări a seminarului de la Cambridge.

Problematica abordată recomandă volumul ca fiind de un interes deosebit pentru fizicienii și specialiștii ce lucrează în domeniile respective ale chimiei fizice.

D. VÎRTOSU

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

O prognoză privind evoluția producției mondiale de îngrășăminte azotoase pînă la sfîrșitul acestui deceniu

Compania British Sulphur Corporation a întocmit în cursul anului trecut un studiu privind evoluția producției și consumului mondial de îngrășăminte cu azot, pînă la sfîrșitul acestui deceniu. O primă concluzie ce se desprinde din acest studiu este că industria îngrășămintelor azotoase, care a suferit în ultimii ani șocuri foarte puternice datorită, pe de o parte crizei economiei mondiale (care a dus și la o reducere a consumului de îngrășăminte), iar pe de altă parte prețului hidrocarburilor (care într-o serie de țări importatoare ca, de exemplu, Japonia și unele țări vest-europene a dus la oprirea instalațiilor), începe să dea în prezent semne de redresare. În tabelul 1, se indică, în milioane t/an N, evoluția producției de amoniac pe regiuni și totalul mondial prevăzut a se realiza în perioada 1983/'84—1990/'91.

Datele prezentate în tabelul 1 necesită unele completări. Astfel, în Europa de Vest (ca de altfel în toată lumea) eficiența realizării noilor capacități este condiționată de prețul gazelor naturale folosite ca materie primă, în comparație cu prețul de vînzare a amoniacului oferit de țările producătoare de amoniac, ce dispun de zăcăminte importante de gaze naturale ce se extrag cu costuri minime. Întrucît din acest punct de vedere țările vest-europene sînt dezavantajate, iar din punctul de vedere al desfacerii producției, consumul intern este relativ stabilizat și ajuns aproape de saturație, iar exportul din ce în ce mai incert, datorită marilor capacități de producție în curs de realizare în Orientul Mijlociu, perspectivele de realizare a unor noi capacități de producție în anii imediat următori sînt relativ limitate.
Necesarul de amoniac al țărilor vest-europene se întrevede a crește de la 11,3 mil. t N în anul 1982/'83, la circa 13,3 mil. t N în 1990/91, sporul de producție necesar apreciindu-se că va fi parțial acoperit prin noi capacități și parțial prin creșterea indicelui de utilizare al instalațiilor existente. În anul 1983, Compania BASF a pus în funcțiune în R. F. Germania o instalație de amoniac, cu o capacitate de producție de 370 000 t/an N, iar în Olanda două companii (NSM și UKF), au pus în funcțiune, fiecare, cîte o instalație de amoniac cu o capacitate totală acumulată de 769 000 t/an N, numai că instalațiile puse în funcțiune de BASF și UKF înlocuiesc alte instalații existente, de capacități egale dar depășite din punct de vedere tehnico-economic, fără să se creeze prin realizarea lor sporuri efective de producție. În ceea ce privește țările socialiste, producția de amoniac a acestora a cunoscut în deceniul trecut și în primii ani ai acestui deceniu o dezvoltare spectaculoasă, așa încît în următorii ani ritmul de expansiune va fi mai modest. Cu toate acestea, în Uniunea Sovietică, la sfîrșitul acestui an, vor fi puse în funcțiune noi instalații de amoniac cu o capacitate totală de producție de 2,9 mil. t/an N, iar în R. P. Polonă, sînt în construcție trei noi instalații de amoniac. În alte regiuni geografice, ce dețin experiență în producția de amoniac, dezvoltarea producției în anii care urmează prezintă incertitudini. Astfel, în S.U.A., extinderea producției depinde de prețul intern al gazelor naturale și de prețul cerut de exportatorii externi de amoniac. Creșterea de 3,8 mil. t/an N prevăzută a se realiza pînă la nivelul anului 1990/91 se bazează, în principal, pe noile instalații pregătite a fi puse în funcțiune în Canada.
În regiunea Orientului Îndepărtat, care este și una din cele mai mari și mai eficiente regiuni pentru producția de amoniac, din lipsa unor posibilități certe de desfacere a producției existente, extinderile sînt modeste, iar în regiunea Orientului Apropiat există mari capacități de producție neutilizate datorită conjuncturii din zonă.
În cea mai critică situație se află țările în curs de dezvoltare, în care realizarea unor instalații de amoniac implică în primul rînd fonduri mari de investiții, pe care acestea nu le dețin. Pe de altă parte, extinderea producției de amoniac este condiționată și de eficiența instalațiilor, care nu se poate realiza dacă prețurile ce se oferă pentru îngrășăminte nu acoperă costurile. De aceea, se apreciază că pentru stimularea dezvoltării producției de amoniac pe plan mondial, dezvoltare impusă de necesitățile obiective ale agriculturii, prețurile îngrășămintelor cu azot trebuie să crească, astfel încît să asigure minimum de eficiență pentru noile investiții. Această problemă a fost amplu dezbătută atît în cadrul Băncii Mondiale cît și al Comisiei FAO pentru îngrășăminte. Cu acest prilej, s-a constatat că prețurile reale actuale ale îngrășămintelor sînt sub nivelul celor practicate în urmă cu două decenii, și că în multe țări, guvernele respective iau măsuri preferențiale pentru menținerea producției. De altfel, s-a subliniat faptul că, în prezent, 60% din capacitatea mondială de producție a amoniacului este proprietate de stat, față de numai 40% în 1970 și tendința de trecere a producției de îngrășăminte în mîinile statelor se menține, în continuare. Pentru realizarea dinamicii producției mondiale de amoniac, autorii studiului menționat au analizat și posibilitățile reale de producție, împărțind producția mondială pe următoarele trei căi de realizare:
A. producția ce se poate realiza pe instalațiile existente sau în curs de realizare;
B. producția ce se poate realiza prin repunerea în funcțiune a instalațiilor închise și prin creșterea producției instalațiilor ce au funcționat pînă acum la capacitate redusă. (Producția ce se poate realiza la acest punct este condiționată de creșterea prețurilor);

Tabelul 1

	1983/'84	1984/'85	1985/'86	1986/'87	1987/'88	1988/'89	1989/'90	1990/'91
Europa de Vest	11,9	12,1	12,3	12,6		13,0	13,1	13,3
Europa de Est	24,6	25,6	26,3	26,4	26,6	26,8	27,0	27,3
America de Nord	14,8	15,5	15,9	16,7	17,3	17,8	18,1	18,3
America Centrală	3,1	3,2	3,2	3,2	3,7	3,8	4,0	4,0
America de Sud	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,6	1,8	2,1
Africa	2,2	2,4	2,4	2,6	2,6	2,9	3,2	3,6
Asia	23,8	24,8	26,4	27,4	28,2	29,3	30,5	31,7
Oceania	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Total mondial	82,8	85,4	88,3	90,7	93,1	95,7	98,1	100,7

C. producția ce se poate realiza în instalații noi neprevăzute încă a se realiza. (Producția acestora este condiționată de creșterea prețurilor la un asemenea nivel încît să acopere costurile și să asigure amortizarea noilor instalații în termene scurte).

În urma analizei efectuate, rezultă următoarea distribuție a producției mondiale de amoniac, exprimată în mil. t N:

Tabelul 2

	1983/84	1984/85	1985/86	1986/87	1987/88	1988/89	1989/90	1990/91
Total producție	82,2	85,4	88,3	90,7	93,1	95,7	98,1	100,7
din care:								
A	81,2	84,0	86,3	88,0	89,4	89,5	89,6	89,6
B	1,0	1,4	2,0	3,7	3,0	3,0	3,0	3,0
C	—	—	—	—	0,7	3,2	5,5	8,1

Din examinarea datelor prezentate, rezultă că, la nivelul anului 1990/91, cea mai mare certitudine o prezintă producția ce se poate realiza cu instalațiile existente sau în curs de construcție (A). Producția ce se poate realiza cu instalațiile din grupul B prezintă un grad mai mic de certitudine, dar nu implică noi eforturi de investiții, în timp ce producția ce urmează a se realiza cu instalațiile din grupul C prezintă cel mai mare grad de incertitudine. Realizarea unei producții suplimentare de 8,1 mil. t N în anul 1990/91, considerînd că instalațiile vor funcționa în acel an în medie cu 66% din capacitatea nominală, reprezintă o capacitate totală instalată de aproape 12 mil. t/an N. Acest indice de utilizare (aparent prea mic) a avut în vedere faptul că aceste instalații trebuie proiectate, construite și puse în funcțiune în cinci-șase ani, în majoritatea unor țări în curs de dezvoltare lipsite de o experiență proprie în construcții-montaj și exploatarea unor astfel de instalații. Dacă însă se ia în considerare un indice de utilizare al acestor capacități de circa 75%, pentru asigurarea celor 8,1 mil. t/an N sub formă de amoniac, sînt necesare încă 40 de instalații noi de amoniac cu o capacitate de producție de cîte 1 000 t/zi N, fiecare, respectiv, fonduri de investiții pentru realizarea acestora în condiții de livrare care să le asigure o eficiență minimă. Ori pînă în prezent fonduri și condiții de realizare a acestor instalații încă nu s-au găsit, așa încît realizarea lor prezintă un redus grad de certitudine.

Nitrogen nr. 150/84.

M.L

Evoluția producției și consumului mondial de roci fosfatice

După doi ani de recesiune puternică (1981 și 1982), în anul 1983 în industria rocilor fosfatice se remarcă (și în special spre sfîrșitul anului) un proces de redresare a consumului și a producției mondiale de roci fosfatice.

În tabelul 1 se indică (mil. t) evoluția producției mondiale de roci fosfatice, pe regiuni, în anii 1981—1983.

Din examinarea tabelului 1 rezultă că dintre principalele regiuni producătoare, numai Europa de Est și Asia au prezentat o creștere continuă a producției, celelalte două regiuni mari producătoare de roci fosfatice (America de Nord și Africa) nereușind să se redreseze complet în perioada analizată, ele neatingînd în anul 1983 nivelul de producție a anului 1981, situație ce s-a reflectat și în volumele pe producție mondială. Redresarea acestor regiuni a avut loc abia în anul 1984. Realitatea este că industria de roci fosfatice dispune, pe plan mondial, de uriașe resurse în capacitățile de extracție și că producția acestora ar fi fost și mai mare, dacă ar fi existat condiții certe de desfacere a producției. La nivelul anului 1983, se apreciază că indicele mediu de utilizare a capacităților de producție de roci fosfatice nu a depășit pe plan mondial 76%, în unele regiuni el fiind și mai coborît, deși această industrie se afla în plină redresare.

Astfel, în S.U.A., unde în 1983 producția de roci fosfatice a crescut cu 13% față de anul 1982, indicele de utilizare al capacităților existente de extracție a rocilor fosfatice a fost de 71%, iar în Africa de 67%.

Tabelul 1

	1981	1982	1983
Total mondial	139,634	121,846	130,754
din care:			
Europa de Vest	0,368	0,357	0,459
Europa de Est	25,938	26,020	26,200
America de Nord	53,624	37,415	42,187
Africa	33,486	30,285	32,262
America Latină	3,052	3,110	3,181
Asia	21,662	23,090	24,781
Oceania	1,504	1,568	1,684

Tabelul 2

	1981	1982	1983
Total mondial	128,099	121,904	133,374
din care:			
Europa de Vest	20,834	19,222	20,562
Europa de Est	31,588	31,329	32,517
America de Nord	38,210	31,113	36,308
Africa	10,263	11,053	12,530
America Latină	4,537	4,658	4,432
Asia	19,795	21,528	24,069
Oceania	2,872	3,020	2,956

Consumul mediu de roci fosfatice (exprimat în mil. t) a evoluat pe regiuni, în perioada 1981—1983, cum se prezintă în tabelul 2.

O problemă mai veche, care a dobîndit în ultimii ani noi dimensiuni în utilizarea rocilor fosfatice, este cea a calității acestora. În tot mai multe țări și, în mod deosebit, în țările membre ale Pieței Comune, s-au introdus noi reglementări cu privire la impurificarea solului și, implicit, a mediului înconjurător cu anumite metale grele și, în special, cu cadmiu, așa încît nu orice rocă fosfatică brută poate fi utilizată la fabricarea îngrășămintelor fosfatice. Roci fosfatice, de bună calitate sînt cele din peninsula Kola (U.R.S.S.) din Taiba (Senegal), din Togo și din vestul Saharei.

Phosph. & Potas. 131/84

M.L.

Evoluția comerțului mondial de îngrășăminte azotoase

Exportul mondial de îngrășăminte azotoase a ajuns în anul 1982/83 la 11,656 mil. t N, ceea ce reprezintă o creștere de 2,3% (0,3 mil. t N) față de anul 1981/82, fără însă să atingă nivelul realizat în anul 1980/81, de 12,770 mil. t N.

Cele mai mari creșteri s-au realizat la exportul de uree, azotat de amoniac și îngrășăminte complexe, în timp ce la sulfat de amoniu și alte tipuri de îngrășăminte, volumul exportului a scăzut în anul 1982/83 față de anul anterior. În tabelul 1 se indică (în mii t N), pe regiuni geografice, evoluția volumului importului și exportului de îngrășăminte azotoase.

Tabelul 1

	1980/81		1981/82		1982/83	
	import	export	import	export	import	export
Total mondial	12 631	12 770	11 293	11 396	11 608	11 656
din care:						
Europa de Vest	3 167	4 302	3 169	3 946	3 523	4 038
Europa de Est	423	2 934	569	3 235	624	3 476
America de Nord	1 166	3 170	1 170	2 558	1 224	2 340
America Centrală	668	56	612	50	545	65
America de Sud	820	151	575	185	457	163
Africa	950	74	845	96	730	217
Asia	5 329	2 072	4 262	1 317	4 374	1 352
Oceania	87	11	93	8	126	5

Din examinarea tabelului 1, rezultă că, pe regiuni geografice, Asia este regiunea cu cel mai mare volum de import de îngrășăminte azotoase, necompensat de exportul de îngrășăminte azotoase decît numai în proporție de o treime. Locul al doilea în ceea ce privește volumul importului îl ocupă Europa de Vest, dar exportul de îngrășăminte azotoase atins de această regiune depășește exportul cu peste 0,5 mil. t N anual. Într-o situație mai bună, se află America de Nord, la care volumul exportului este de circa două ori mai mare decît cel al importului; dar în cea mai bună poziție se află Europa de Est, unde importul de îngrășăminte azotoase nu reprezintă nici 20% din cel al exportului. Dacă se compară evoluția importurilor de îngrășăminte pe regiuni în perioada 1980/81—1982/83 se constată următoarele:

— în Europa de Vest, importurile de îngrășăminte azotoase au crescut, în timp ce exporturile au scăzut, situație în care excedentul destinat exportului, existent la începutul perioadei analizate s-a redus, în numai trei ani, la jumătate. Este de remarcat faptul că cel mai mare importator de îngrășăminte azotoase este Franța (851 mii t N. în 1980/81 și, respectiv, 885 mii t N în 1982/83, și cu volumul de export de 270 mii t N în 1982/83), locul al doilea fiind ocupat de R. F. Germania (652 mii t N în 1980/81 și, respectiv, 848 mii t N în 1982/83, dar cu un export de 673 mii t N în 1982—83).

În ceea ce privește exportul de îngrășăminte azotoase, locul întîi este ocupat de Olanda (1179 mii t N în 1980/81 și, respectiv, 1193 mii t N în 1982/83 și un volum de import de 155 mii t N în 1982/83) iar locul al doilea de Belgia (793 mii t N în 1980/81 și, respectiv, 717 mii t N în 1982/83 și un import de 195 mii t N în 1982/83);

— în Europa de Răsărit, unde exporturile au crescut continuu într-un ritm mai susținut decît importurile, excedentul destinat exportului, existent la începutul perioadei, a crescut pînă la sfîrșitul acesteia;

— în America de Nord, importurile au crescut ușor, în timp ce exporturile au scăzut sensibil, situație în care excedentul destinat exportului s-a redus la jumătate, în numai trei ani;

— în America de Sud, exporturile au variat nesemnificativ, în timp ce importurile s-au redus continuu, datorită dificultăților economice prin care trec principalii consumatori de îngrășăminte (Brazilia, Columbia, Venezuela etc.);

— în Africa, unde volumul importurilor este, pe ansamblu, de cîteva ori mai mare decît cel al exportului, se manifestă, de asemenea, o tendință de scădere a importului, tot datorită recesiunii economice prin care trec țările în curs de dezvoltare de pe acest continent;

— în Asia, în perioada analizată, importurile au scăzut cu circa 1 mil. t N, iar exporturile cu circa 708 mii t N. Cel mai mare importator din Asia este R. P. Chineză (1760 mii t N în 1980/81 și, respectiv, 1804 mii t N în 1982/83), pe locul al doilea situîndu-se India (1683 mii t N în 1980/81 și, respectiv, numai 345 mii t N în 1982/83). În ceea ce privește volumul exportului, Japonia ocupă primul loc (592 mii t N în 1980/81 și, respectiv, 351 mii t N în 1982/83).

Dintre toate sortimentele de îngrășăminte azotoase ce fac obiectul comerțului internațional, ureea ocupă primul loc, cu o pondere de peste 50%. Locul al doilea îl ocupă îngrășămintele complexe, iar locul al treilea azotatul de amoniu (singurul îngrășămînt al cărui volum de export a crescut în perioada analizată, fără ca această tendință să modifice poziția acestuia în ordinea enumerată (uree, îngrășăminte complexe, azotat de amoniu.

Nitrogen nr. 150/1984.

M.L.

tehnico-științifice

Noutăți în biotehnologie

Compania japoneză de îngrășăminte și fibre sintetice Nitto Chemical Industry a pus la punct un procedeu microbiologic pentru fabricarea acrilamidei. Pe baza acestui procedeu, compania a construit o instalație industrială cu o capacitate de producție de 4 000 t/an la Yokohama, care va fi pusă în funcțiune în acest an.

Acrilamida, larg utilizată în industria coloranților, adezivilor, la flotația minereurilor, în tratamentul apelor reziduale, în industria hîrtiei și celulozei etc. rezultă, prin biosinteză, cu un grad ridicat de puritate, ceea ce permite utilizarea ei la obținerea unor polimeri folosiți la recuperarea țițeiului din zăcăminte, precum și în industria hîrtiei.

Pe cale de biosinteză, acrilamida se obține din acrilonitril, cu ajutorul uneia din următoarele specii de bacterii: Nocardia, Microbacterium sau Corinebacterium. Mai recent, la Universitatea Kyoto s-a izolat o bacterie din specia Pseudomonas cu care se obține, de asemenea, acrilamidă. Spre deosebire de procedeele convenționale, procedeul microbiologic permite obținerea unei acrilamide de mare puritate, cu un randament foarte ridicat, la presiunea și temperatura obișnuită. Purificarea și separarea sînt operații simple, care implică echipamente uzuale cu un volum de investiții redus.

La fabricarea aspartamului (înlocuitor al zaharinei, de 150 ori mai dulce decît zahărul) la care materiile prime (acidul aspartic, și fenil-alanina) se obțin prin procedee de biosinteză, s-au obținut noi derivați foarte interesanți, întrucît sînt de 100 de ori mai dulci decît acesta (respectiv, de 15 000 ori mai dulci decît zahărul). Astfel, un grup de cercetători de la Universitatea din Lyon au realizat noi derivați ai aspartamului de semisinteză cu o putere de îndulcire de pînă la 15 000 ori mai mare decît zahărul, ce constituie obiectul brevetului francez 2533210.

Institutul Politehnic Renssealer din New-York a pus la punct un nou procedeu de fermentație a glucozei, pentru obținerea de 2-3-butandiol și etanol, valorificînd astfel prin produse superioare toți cei șase atomi de carbon ai glucozei. 2-3-Butandiolul ar putea înlocui 1,4-butandiolul în sinteza poliesterilor și a poliuretanilor. Procedeul de fermentație este continuu, iar separarea produselor din mediul de fermentație constă din trecerea acestuia prin filtre echipate cu fibre tubulare. Ca microorganism se folosește un bacil din specia *Baccilus polimixa*. Din studiile efectuate, rezultă că, prin industrializarea acestui produs, costul 2,3-butandiolului revine la 3,3 $/kg în cazul unei instalații de 5 000 t/an capacitate de producție și, respectiv, la 2,7 $/kg în cazul unei instalații de 10 000 t/an folosind glucoză din porumb. Costurile se vor reduce substanțial, în continuare, ca urmare a folosirii glucozei din celuloză printr-un procedeu ce este în curs de elaborare de către aceiași cercetători.

Compania Genex a pus la punct tehnologia de obținere a așa-numitelor „enzime robuste" descoperite de un grup de cercetători ai universității din Waikato — Noua Zeelandă, la unele microorganisme ce trăiesc în jurul izvoarelor de apă fierbinte din Nordul Noii Zeelande. Aceste izvoare, care au temperatura de pînă la 102°C, au permis dezvoltarea unor microorganisme din care, cercetătorii amintiți au izolat circa 20 de proteaze, șase celulaze și mai multe amilaze, pe care acestea le-au denumit „enzime robuste", întrucît sînt rezistente la acizi și alcalii, la detergenți, precum și la temperaturi ridicate la care alte enzime își încetează activitatea.

Prin folosirea unor tehnici de inginerie genetică, două proteaze au fost transferate microorganismului *Escherichia coli*, care le produce fără ca acestea să își fi pierdut stabilitatea la căldură. „Enzimele robuste" se apreciază că vor fi utilizate, în special imobilizate pe suport, ca agenți de curățire, ca biosenzori în medii înconjurătoare ostile, precum și la elaborarea unui procedeu rapid de conversie la cald a amidonului în fructoză sirop.

Cercetătorii au arătat recent că nu au descoperit cauza reală a stabilității acestor enzime la temperaturi ridicate, ceea ce se știe deocamdată fiind numai faptul că „enzimele robuste" conțin un număr mai mare de ioni de calciu, care formează la suprafața acestora un fel de adeziv, permițînd enzimei să își mențină activitatea și la temperaturi ridicate.

Compania nord-americană IGI Biotechnology a pus la punct la nivel de instalație pilot un procedeu de obținere prin fermentație a unui polizaharid (un homopolimer al D-fructozei) care are proprietățile adezive ale gumei arabice, pe care o poate înlocui. Noul produs este realizat cu ajutorul unei bacterii din specia *Zymomonus mobilis*, modificată genetic. După fermentație, produsul este supus ultrafiltrării centrifugării și atomizării. Producătorii apreciază că el va înlocui guma arabică în industria de medicamente, la fabricarea unor adezivi și cerneluri în industria cosmeticelor și alimentară.

Toate exemplele prezentate au fost extrase dintr-o revistă de informare generală asupra industriei chimice (European Chemical News) din numerele apărute de-a lungul unei singure luni. Ele demonstrează diversitatea și frecvența cu care apar în biotehnologie produse și procedee noi și justifică pe deplin interesul pe care îl acordă în prezent biotehnologiei nu numai industria de medicamente și cea alimentară, dar și industria de specialități și chimicale fine, care întrevăd în biotehnologie o nouă cale de obținere a produselor din profilul lor, cu costuri sensibil mai reduse.

În prezent, biotehnologia s-a impus ca tehnologie majoră și de cele mai multe ori unică în producția de substanțe pentru diagnoze, în aditivi alimentari și pentru o serie întreagă de reactivi. În perspectivă imediată, biotehnologia va juca un rol tot mai mare la obținerea adezivilor, a biocidelor, a chimicalelor pentru industria electronică, la fabricarea aromelor, a aditivilor pentru lacuri și vopsele și pentru hîrtie, în industria detergenților, a pesticidelor, precum și în epurarea apelor reziduale. Biotehnologia începe să devină o cale eficientă de obținere a l-amino-acizilor și a altor substanțe optic active. Procesele enzimatice sînt tot mai larg utilizate la sinteza chimicalelor fine la care procedeele convenționale necesită numeroase faze ce duc la scăderea randamentelor.

În ultimul timp și tehnologia propriu-zisă a început să capete alte aspecte decît cele tradiționale, în care tancurile de fermentație erau însămînțate cu drojdii și în care procesul decurge în mod natural în condiții mai mult sau mai puțin controlate.

În prezent, majoritatea noilor tehnologii folosesc procese continue în fermentatoare de înalte performanțe, în care transferul de oxigen, amestecarea, preluarea căldurii, controlul *p*H-ului și al concentrației, precum și sterilitatea mediului sînt riguros urmărite.

Procesele de fermentație moderne sînt continuate de procedee eficiente de recuperare și purificare a produselor din masa rezultată de la fermentație. În producția de chimicale fine și specialități, complexitatea produselor și puritatea impusă acestora implică folosirea unor tehnici corespunzătoare cu efecte calitative superioare și cu costuri cît mai mici, pentru a nu periclita costul total al produsului.

Printre noile biotehnologii trebuie remarcate cele care utilizează reactoare cu membrane pe care sînt imobilizate celule sau enzime ce asigură condițiile unei funcționări continue a fermentatoarelor, enzimele pe suport fiind adevărați biocatalizatori echipați cu o singură sau mai multe enzime. De altfel, problema reactoarelor cu membrane este în prezent amplu cercetată în numeroase centre de cercetare, în vederea găsirii unor mijloace optime de fixare a celulelor vii sau enzimelor în procesele de fermentație continuă. Pentru moment, această tehnologie nu a putut încă fi aplicată industrial la

fabricarea de reactivi și chimicale fine, datorită unor costuri încă ridicate și a unei stabilități încă nesatisfăcătoare a suportului, ea putînd fi aplicată limitat la obținerea unor produse foarte scumpe. Totuși, s-au pus la punct noi materiale pentru imobilizarea celulelor și a enzimelor care vor fi utilizate pe scară industrială în producția de chimicale fine și, în special, de aminoacizi în viitorul apropiat. Prin realizarea de biocatalizatori pe suport, care să își păstreze activitatea pe o perioadă de cîteva luni, se va putea trece la numeroase aplicații industriale.

Toate aceste aspecte justifică pe deplin fondurile tot mai mari ce se alocă în toată lumea în cercetările din domeniul biotehnologiei. Unii producători sînt atît de optimiști în legătură cu viitorul acestei noi subramuri industriale, încît, neflind în specialitate, alocă sume pentru cercetări biotehnologice, două societăți (una cu profil aerospațial și cealaltă producătoare de instalații de aer lichid) ce au început să investească în acest domeniu fiind exemple îndeajuns de concludente.

ECN 1132/1134/84

M.L.

Îmbunătățirea procedeului de combustie parțială și cracare prin folosirea de catalizatori de ruteniu

În timpul trecerii la faza semiindustrială a procedeului Dow de combustie parțială și cracare (PCC) a țițeiului brut sau a fracțiunilor grele pentru obținerea etilenei cu un randament de 20—30% a devenit evident că amestecul de oxid de carbon și hidrogen ce rezultă ca subproduse în proces pot fi valorificate după purificare ca coproduse. Raportul dintre hidrogen și oxid de carbon este de 2—3:1, iar cantitatea de gaze de sinteză rezultată poate atinge 0,7 t pe tona de etilenă produsă.

Ca urmare, s-a urmărit creșterea randamentului global al procedeului PCC prin valorificarea gazelor de sinteză la obținerea de hidrocarburi C 2—C 5 prin procedeul Dow, urmînd ca aceste hidrocarburi supuse pirolizei să ducă la obținerea unor cantități suplimentare de etilenă.

Întrucît în gazele rezultate din proces după separarea oleflnelor hidrogenul se găsește în exces, cea mai rațională cale de valorificare a acestor gaze apare eliminarea oxigenului din oxidul de carbon sub formă de apă și nu de bioxid de carbon, întrucît în acest mod se conservă carbonul, folosind excesul de hidrogen. În condițiile de temperatură și presiune în care se află gazul de sinteză rezultat ca subprodus prin procedeul PCC, catalizatorii pe bază de molibden și de fier au tendința de trecere a oxidului de carbon la bioxid de carbon, în timp ce catalizatorii de nichel, cobalt și ruteniu au tendința de a favoriza formarea apei.

Tabelul 1

Catalizatorul folosit	Cobalt-toriu, Fischer-Tropsch	18% cobalt pe alumină	18% cobalt 2% potasiu pe alumină	75% Fe_2O_3 23% TiO_2 2%K
Raportul H_2/Co	2,5	2,5	2,5	2
Temperatura, °C	238	272	272	274
Presiunea, at	12	42	42	21
Selectivitate, %				
C_2^+	67	67	52	56
CO_2	4	7	32	37
CH_4	29	26	16	7

Pornind de la aceste premise s-a studiat efectul catalizatorilor pe bază de cobalt și ruteniu în vederea optimizării procedeului PCC pe linia obținerii unor cantități maxime de etilenă și unor cantități minime de produse grele.

Ca suporți de catalizatori au fost utilizați pe parcursul cercetării carbonul, alumina zeolitul H-ZSM-5, silicagelul etc. Temperaturile de lucru pe parcursul experimentării au variat între 200 și 350°C, iar presiunile de lucru între 21 și 50 at. În tabelul 1 se indică rezultatele obținute cu catalizatorii de cobalt și de fier.

În comparație cu acești catalizatori, catalizatorul Englehard conținînd 0,5% ruteniu pe suport de alumină duce la formarea a circa 33% metan și circa 45% o fracțiune lichidă grea. În vederea optimizării activității catalitice a catalizatorilor pe bază de ruteniu, s-a utilizat potasiul drept promotor.

Suportul de alumină a fost impregnat cu o soluție de clorură de ruteniu și azotat de potasiu uscat la temperatura camerei și apoi timp de două ore la temperatura de 100°C. Un volum de catalizator astfel preparat a fost diluat cu două volume de alumină și după omogenizarea amestecului, acesta a fost redus la temperatura de 200°C, timp de 2 ore, cu ajutorul unui curent de hidrogen. După reducere, catalizatorul a fost folosit la conversia oxidului de carbon din gazele reziduale amintite. Temperatura de lucru a fost menținută între 240 și 250°C, gradul maxim de conversie a oxidului de carbon în aceste condiții nu a depășit 60%.

Din studiul influenței conținutului în ruteniu al catalizatorului asupra randamentelor de conversie obținute, folosind un catalizator cu un conținut de ruteniu ce a variat în cursul experimentărilor între 0,5 și 2,0% și al cărui suport a fost alumină 100%, a rezultat că odată cu creșterea concentrației în ruteniu a crescut și gradul de conversie de la 43,5% (la un conținut de 0,5% ruteniu) la 88,4% (la un conținut de 2% ruteniu). Schimbînd suporții și folosind și potasiul drept promotor în proporție de 0,1%, experimentările au dus la concluzia că utilizînd suportul Norton 5252 (conținînd 93,1% alumină, 5,6% bioxid de siliciu, 0,2% oxizialcalini și o suprafață specifică de 0,4 m2/g) se permite în cazul unui catalizator cu 2% ruteniu și 0,1% potasiu, obținerea unei selectivități maxime pentru fracțiunea C2 + (88%) și minime pentru metan (12%), după trecerea gazelor peste acest catalizator nemaiexistînd oxid de carbon neconvertit în apă și în fracțiune C2 și metan. Temperatura de lucru a variat între 225 și 270°C, iar presiunea de lucru folosită a fost de 35 at.

Durata de experimentare a principalilor catalizatori folosiți a fost în medie de 800 ore. Între catalizatorul cu 1% ruteniu și cel cu 2% ruteniu s-a observat că ultimul a avut o activitate mai bună pînă aproape de sfîrșitul perioadei, cînd a scăzut brusc, ca urmare a folosirii unor gaze conținînd și uree și sulf. Întrucît diferențele de activitate între catalizatorii cu 1% ruteniu și 2% ruteniu după minimum 1 000 de ore de activitate nu sînt atît de mari și nu sînt justificate din punct de vedere economic, se propune folosirea de catalizatori cu 0,5% K, ca promotor, și cu 1% ruteniu. În afara suportului Norton descris, compania Dow Chemicals, deținătoarea procedeului PCC, a experimentat și alumina produsă de ea, obținînd rezultate similare cu cele obținute cu suportul Norton. Alumina Dow are următoarea compoziție: 85,8% alumină, 12,2% silice, 0,9% oxizi alcalini și o suprafață specifică de 0,4 m^2/g. Tot din cercetările efectuate a rezultat în cazul în care catalizatorul a fost impurificat cu urme de nichel (de ordinul a sutelor de părți la milion) selectivitatea față de metan crește sensibil în dauna selectivității față de C2+. După cîteva zeci de ore de funcționare, catalizatorul își revine însă la selectivitate inițială, probabil, după cum afirmă autorii, datorită trecerii nichelului în carbonil și a volatilizării acestuia din urmă. În paralel cu catalizatorii impregnați cu clorură de ruteniu, s-au efectuat și cercetări cu catalizatorii impregnați cu carbonil de ruteniu dizolvat în pentan, folosind același suport și avînd în final un conținut tot de 0,5% potasiu și 1% ruteniu. În comparație cu prima serie de catalizatori (impregnați cu clorură de ruteniu) la care selectivitatea maximă la fracțiunea C2+ a fost de 90—92%, cantitatea de metan maxim rezultată fiind de 7—9%, iar cea de bioxid de carbon de max. 1,7%, catalizatorii impregnați cu carbonil de ruteniu duc la formarea unei foarte mici cantități de metan (1,7—2,4%), la formarea unor cantități mai mari de C2+ (93—94%) dar și la formarea unei cantități mai mari de bioxid de carbon (3—4,75%). După cum se vede, prin folosirea catalizatorilor pe bază de ruteniu la valorificarea gazelor de sinteză rezultate ca produse secundare la procedeul PCC, se formează o cantitate importantă de fracțiuni lichide mijlocii, incolore, cu

punct de fierbere pentru minimum 95% de sub 500°C, pe care cercetătorii procedeului menţionat au denumit-o benzină sintetică.

Această fracţiune conţine 81,9% normal parafine, 1,2% izoparafine, 14,1% olefine (din care 8% alfaolefine) şi 2,9% alcooli. Prin cracarea acestei fracţiuni într-o instalaţie convenţională de piroliză, se obţine peste 36% etilenă şi 5,9% etan, rezultate comparabile cu cele obţinute la cracarea butanului. Ca urmare a valorificării acestei fracţiuni prin piroliză convenţională, cantitatea de etilenă rezultată dintr-o tonă de ţiţei prin procedeul PCC creşte cu 10% pe seama valorificării superioare a carbonului introdus sub formă de ţiţei brut sau de fracţiuni grele introduse la cracare.

Hydroc. Proc. 6/84

M.L.

Degazarea sulfului lichid

Solubilitatea hidrogenului sulfurat în sulf lichid este anormală, deoarece la temperaturi înalte se dizolvă mai mult hidrogen sulfurat decît la temperaturi scăzute. S-a constatat că aceasta se datorează formării polisulfurii de hidrogen, o combinaţie polimerică legată uşor, a hidrogenului sulfurat şi sulfului: $H_2S + (x—1)\,S \rightarrow H_2S_x$.

Sulful produs în diferitele trepte ale instalaţiei Claus are concentraţii diferite de hidrogen sulfurat. Cînd se proiectează sistemele de degazare se consideră o valoare medie de 250—300 p.p.m. hidrogen sulfurat total.

Reacţia prin care polisulfurile de hidrogen, care sînt în fază lichidă, se descompun pentru a da sulf lichid şi hidrogen sulfurat dizolvat în faza lichidă este următoarea: $H_2S_x \rightarrow H_2S + (x—1)S$.

Hidrogenul sulfurat trece apoi în faza gazoasă prin absorbţie fizică. Astfel, degazarea sulfului lichid implică atît eliberarea hidrogenului sulfurat, care poate fi îmbunătăţită prin agitarea sulfului, cît şi accelerarea descompunerii polisulfurilor. În consecinţă, este important să se cunoască concentraţia hidrogenului sulfurat şi raportul H_2S: H_2S_x; în timp ce, cel mai mult din hidrogenul sulfurat va fi în formă de polisulfuri de hidrogen, în sulful proaspăt produs, în sulful produs de 12 ore, hidrogenul sulfurat şi polisulfurile vor fi în echilibru (la 150°C ele sînt prezente în cantităţi egale).

Pentru a provoca descompunerea polisulfurilor de hidrogen este posibil să se utilizeze un catalizator. Unul dintre catalizatorii cei mai utilizaţi este amoniacul gazos; de asemenea se pot utiliza şi sărurile de amoniu şi compuşii organici cu azot. Totuşi, tratarea cu amoniac a condus la depunerea sărurilor de amoniu în arzătoarele de sulf în instalaţiile de acid sulfuric (chiar dacă erau necesare cantităţi mici) şi de aceea nu întotdeauna era acceptabilă. Sisteme mai noi de degazare sînt proiectate pentru a lucra fără catalizator, dar au un consum mai mare de energie.

Hidrogenul sulfurat eliberat din sulful lichid este îndepărtat printr-un gaz de antrenare care trece la suprafaţă. Pentru acest scop poate fi utilizat aer, gaze reziduale şi la instalaţia Claus, azot, sau alt gaz inert. Gazul de antrenare reduce presiunea parţială a hidrogenului sulfurat din spaţiul de gaz de deasupra lichidului prin aceasta accelerînd desorbţia fizică a hidrogenului sulfurat ceea ce favorizează descompunerea polisulfurilor. În continuare vor fi descrise două procedee de degazare: Shell şi SNEA.

Sistemul Shell de degazare este instalat în compartimentul de degazare din canalul de colectare al instalaţiei Claus; acesta este un procedeu continuu. În prezent degazarea se face într-o coloană de stripare care este deschisă la bază şi la vîrf şi în care sulful este bine agitat prin barbotare de aer. Sulful circulă de cîteva sute de ori pe oră prin coloana de stripare. Gazul de antrenare este în general trimis într-un incinerator printr-un ejector. Sulful degazat de la compartimentul de degazare trece în compartimentul de pompare şi apoi este trimis la depozitare. În coloana de stripare şi ca gaz de antrenare se poate folosi în loc de aer, un amestec de gaze care conţin oxigen sau bioxid de sulf.

Pentru degazarea a 100 t/zi sulf sînt necesare 200 kg/h abur sub presiune pentru injector şi preincălzirea aerului şi aproximativ 5 kW electricitate pentru comprimarea aerului de stripare.

Sistemul de degazare SNEA poate lucra continuu sau discontinuu. În sistem discontinuu, sulful din canalul de colectare al instalaţiei Claus este pompat şi pulverizat în compartimentul de degazare unde este circulat şi pulverizat timp de cîteva ore înainte de a fi depozitat. Hidrogenul sulfurat dizolvat este eliberat prin pulverizarea sulfului şi formarea picăturilor fine face să crească interfaţa lichid-gaz.

Se utilizează drept catalizator amoniacul. Cînd procedeul SNEA se utilizează în sistem continuu, canalul de degazare cuprinde două sau mai multe compartimente, numărul actual este determinat de timpul de reţinere şi de viteza de reciclare. Sulful, iniţial curge în primul compartiment în cadrul căruia este reciclat şi pulverizat. Apoi trece în al doilea compartiment unde este din nou reciclat şi pulverizat înainte de a fi pompat la depozitare. Dacă este necesar se poate utiliza un catalizator.

Gazul de antrenare îndepărtat din canalul de degazare este trimis la incinerator. Ca gaz de antrenare se poate utiliza aer, gaze reziduale de la instalaţia Claus sau un gaz inert. Totuşi în cazul cînd se utilizează un gaz inert degazarea este posibilă numai pînă la o concentraţie de 50 p.p.m. hidrogen sulfurat, pe cînd dacă se utilizează aer concentraţia hidrogenului sulfurat poate fi redusă la 5 p.p.m. Consumul de electricitate variază în funcţie de operaţiile procedeului; în sistemul discontinuu este de 1—2 kWh/t sulf iar în cel continuu de 2—5 kwh/t.

Sulphur nr. 133, iul-aug. 1984, p. 36

L.B.

Sistemul de ventilaţie Monsanto pentru oleum

Deoarece oleumul este un amestec de trioxid de sulf gazos în acid sulfuric concentrat nu este de mirare că atunci cînd el este pompat în rezervoarele de depozitare o parte din trioxidul de sulf iese din soluţie. În plus, deoarece multe rezervoare de depozitare au ventilaţii atmosferice, combinarea trioxidului de sulf cu vaporii de apă va forma o ceaţă densă de acid sulfuric care este corosivă şi toxică.

Sistemul de ventilaţii Monsanto este astfel proiectat încît să înlăture aceste probleme convertind ceaţa într-o soluţie slabă de acid sulfuric care poate fi îndepărtată.

Sistemul de ventilaţie cuprinde trei secţii de bază: un hidrolizor, un eliminator de ceaţă şi un suflător. Trioxidul de sulf este ventilat din rezervorul de depozitare printr-un capac în hidrolizor, unde este convertit în acid sulfuric care este în formă de ceaţă. Apa necesară este de aproximativ 11,4—22,8 l la 3 kg/cm². Ceaţa de acid sulfuric este apoi îndepărtată din fluxul de gaz într-un eliminator de ceaţă foarte eficient. Concentraţia lichidului îndepărtat este normal de 5—10% H_2SO_4. Suflătorul este utilizat pentru a împinge gazul prin instalaţie. Randamentul de îndepărtare este de 99,5% din sulful hexavalent cînd încărcarea la intrare este sub aproximativ 1000 mg(SO_3 echivalent/cm³).

Sulphur, nr. 173, iul-aug. 1984, p. 38.

L.B.

Un nou procedeu pentru fabricarea răşinilor anionice

Institutul Weizmann din Israel a pus la punct un nou procedeu pentru sinteza răşinilor anionice, care este mai puţin toxic şi mai puţin costisitor decît procedeele utilizate în prezent. Răşinile anionice sînt mult utilizate în sistemele de purificare a apei. Pînă în prezent, aceste răşini se produceau printr-un procedeu care implica materiale toxice, cum este clormetileterul. Manipularea unor astfel de substanţe periculoase a făcut ca procedeul să fie costisitor şi incomod. Procedeul pus la punct de Institutul Weizmann nu utilizează aceste substanţe toxice, ci o reacţie analoagă, care foloseşte substitute mai ieftine şi netoxice. Noile produse realizate au fost utilizate în membrane schimbătoare de ioni.

ECN Nr. 1154, noiemb. 1984, p. 24

L.B.

• cooperare - dezvoltare

Societăţile National Fertilizer Corp. din Lahore, Pakistan şi Agrico Chemical Co. din S.U.A. vor construi, la Mathelo Sind, un complex de îngrăşăminte complexe, care va avea capacitatea de a produce 300 000 t/an NP şi NPK. Instalaţia va costa aproximativ 45 mil. dolari şi va fi prima care va produce îngrăşăminte NPK în Pakistan. Producţia se va baza pe materie primă importată, cum este fosfatul monoamoniacal şi sulfatul de potasiu.

Phosphorus and Potassium nr. 133 sept.-oct. 1984, p. 14

L.B.

Pentru extinderea instalaţiei de amoniac cu capacitatea de 90 000 t/an de la Taloja, India, a fost semnat un acord între societăţile Deepak Fertilizers şi Petrochemicals Corp. Ltd., în valoare de 2,5 mrd. rupii. Noua capacitate va intra în funcţiune în anul 1987 şi va mări capacitatea de producţie a amoniacului la 900 t/zi. Pentru anii 1986/87 s-a estimat că India va avea un deficit de 800 000 t amoniac, care va trebui importat.

Fertilizer International nr. 191, noiemb. 1984, p. 22

L.B.

Societatea Enfersa din Spania a proiectat construirea unui complex la Sagunto, care va cuprinde instalaţii pentru producerea a minimum 500 t/zi acid azotic şi 300 000 t/an azotat de amoniu. Este prevăzut ca în viitor să se fabrice şi nitrosulfat şi îngrăşăminte organice speciale. Complexul va intra în funcţiune în anul 1987.

ECN nr. 1154, noiemb. 1984, p. 31

L.B.

Societatea BASF va extinde capacităţile de producţie a 1,4 — butandiolului şi a derivaţilor săi. La Ludwigshafen, unde capacitatea a urcat la 90 000 t/an, societatea a prevăzut o creştere la 110 000 t/an, în anul 1986. De asemenea, la complexul Geismar al Societăţii BASF Wyandatte Corporation va intra în funcţiune anul acesta o instalaţie cu o capacitate de 40 000 t/an, care va putea fi extinsă la 70 000 t/an butandiol în anul 1986. Butandiolul este o materie primă importantă pentru spumele poliuretanice, polimeri pe bază de esteri, tetrahidrofuran şi gama — butirolactonă. Se utilizează, de asemenea, pentru prepararea *n*-metil-pirolidonei, care este folosită ca solvent şi ca intermediar pentru polimeri speciali.

ECN nr. 1154, noiemb. 1984, p. 31

L.B.

Pentru a face faţă cererilor crescute de îngrăşăminte cu fosfat din India şi, în special, de superfosfat simplu (SSP), Societatea Bharat Fertilizers Industries Ltd (BIFL) construieşte o nouă instalaţie cu o capacitate de 66 000 t/an, la Kharivali, Wada Taluka, în Maharashtra. Prin aceasta capacitatea totală instalată de producere a SSP la Kharivali va creşte la 88 500 t/an. De asemenea se va mai construi şi o instalaţie de acid sulfuric cu o capacitate de 33 000 t/an, ambele instalaţii intrînd în funcţiune în acest an.

Fertilizer Internaţional nr. 190, noiemb. 1984, p. 19

L.B.

Noile instalaţii de sulfonare şi amestecare ale Societăţii Albright and Wilson de la uzinele Marchon, Cumbria, au intrat în funcţiune. Instalaţiile de sulfonare şi sulfatare cuprind două noi reactoare, instalaţii de neutralizare şi amestecare, rezervoare de depozitare a materiilor prime şi produselor finite şi un tambur automat de manipulare.

Astfel, se va dubla capacitatea acestei uzine de fabricare a materialelor active necesare producerii detergenţilor şi obiectelor de toaletă. Sulfatarea se realizează prin reacţia derivaţilor acidului sulfuric cu alcooli graşi, iar sulfonarea, prin reacţia derivaţilor acidului sulfuric cu alchilbenzen.

Sulphur nr. 174, sept.-oct. 1984, p. 10

L.B.

Recent, a fost terminat un program de extindere a fabricii Ube din Japonia, realizată de societatea Ube Industries Ltd.
Astfel, capacitatea de producţie a caprolactamei s-a mărit cu 10 000 t, ajungînd la 55 000 t/an, ca răspuns la cererea crescută pentru acest produs, care se utilizează pentru fibrele şi răşinile de nailon, tafta şi cord de anvelope.

Sulpur nr. 174, sept.-oct. 1984, p. 11

L.B.

O nouă linie pentru producerea acidului sulfuric a intrat în funcţiune la complexul de superfosfat Lam Thao, din provincia Vinh Phu, Vietnam. Instalaţia a fost construită într-o perioadă de 4 ani, cu asistenţa U.R.S.S. Complexul încorporează două instalaţii de 120 000 t/an, una pentru producerea acidului sulfuric, iar cealaltă pentru producerea superfosfatului simplu.

Sulphur nr. 174, sept.-oct. 1984, p. 11

L.B.

În Turcia s-a prevăzut construirea celui de-al patrulea complex de îngrăşăminte la Mersin. Lucrările vor începe în acest an şi se vor termina peste 4 ani, urmînd să producă iniţial 400 000 t/an DAP şi 500 000 t/an azotat de amoniu, cu posibilitatea ca în viitor să se diversifice producţia.

Phosphorus and Potassium, nr. 133, sept.-oct. 1984, p. 13

L.B.

Societatea Texasgulf Chemicals a planificat să extindă cu 250 000 t/an capacitatea de producere a acidului fosforic de la Lee Creek, unde în prezent există o capacitate de 1,02 mil. t/an. Cantităţile adiţionale de acid fosforic obţinute vor fi utilizate pentru a produce mai mult fosfat de amoniu şi acid superfosforic, deşi producţia de superfosfat triplu nu va creşte. Noua capacitate va intra în producţie în anul 1986.

Phosphorus and Potassium nr. 133 sept.-oct. 1984, p. 13

L.B.

Guvernul brazilian a încheiat un acord cu societatea Pechiney şi Cogema din Franţa pentru a construi o instalaţie de fabricare a acidului fosforic şi uraniului. Iniţial, se va construi o instalaţie-pilot în valoare de 16 mil. dolari. Dacă aceasta va da rezultate bune, va fi urmată de construirea unei instalaţii la scară industrială, care va prelucra 18 000—20 000 t/zi minereu din care se vor obţine 2 600 t/an uraniu şi 500 000 t/an acid fosforic.

Phosphorus and Potassium nr. 133, sept.-oct. 1984, p. 13

L.B.

Societatea Office Cherifien des Phosphates OCP din Maroc a încheiat un acord cu societăţile Technip şi PEC Engineering pentru a construi un complex de îngrăşăminte fosfatice la Iorf Lasfar. Complexul va cuprinde instalaţii pentru producerea a 1 mil. t/an DAP, 400 000 t/an TSP şi 200 000 t/an fosfat sulfat de amoniu. Prima instalaţie va intra în producţie în anul 1986, iar restul la aproximativ un an mai tîrziu.

Phosphorus and Potassium, nr. 133 133, sept.-oct., 1984, p. 13

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Aplicarea modelului dualist. Generarea de structuri Kekulé şi sextete rezonante de hidrocarburi benzenoide. Modelul dualist al lui Balaban este utilizat pentru enumerarea şi reprezentarea structurilor Kekulé K şi a numerelor de sextete rezonante r(G); k) de hidrocarburi benzenoide mari, catacondensate. Au fost deduse o serie de formule pentru calculul numărului de structuri Kekulé ale diverselor familii de hidrocarburi benzenoide catacondensate. În afară de aceasta, abordarea de mai sus este aplicabilă la sistemele de benzenoide mari constînd din fragmente catacondensate şi fragmente subţiri pericondensate.

EL-BASIL, SH., KRIVKA, P. şi TRINAJSTIĆ, N., Croat. Chem. Acta, **57**, nr. 3, 15 sept. 1984, p. 339—353.

A.W.

Determinarea structurii cristaline şi moleculare şi studiul RES al (N-(*n*-butil)-chinoliniu)+(7,7,8,8-tetracianochinodimetan)$_2^-$-lui. S-a determinat structura cristalină şi moleculară a compusului din titlu ($NBQ.TCNO_2$) prin metode de difracţie de raze X. Dimensiunile unităţii triclinice (S.P.PI) : a = 775, b = 1549, c = 1349 pm; α = = 72,9°, β = 99,8°, γ = 87,8°. Structura a fost rezolvată prin metoda Patterson cu 2367 reflecţii observate fotografic cu intensităţi diferite de zero. R rezidual final = 0,136. Grupările TCNQ sînt aranjate de-a lungul laturii c şi formează tetrameri cu un gol perpendicular mare de 357 pm între tetramerii învecinaţi. Similaritatea lungimilor de legătură în două molecule TCNQ independente sugerează o echivalenţă în privinţa distribuţiei sarcinii negative între ele. Structura RES fină poate fi explicată presupunînd că doi electroni într-un tetramer formează o stare excitată triplet. Scindarea fină se datoreşte interacţiunii magnetice dipol-dipol între spinii de electroni dintr-o tetradă. D-tensorul calculat — utilizînd densităţile de spin ale ionului $TCNQ^-$ izolat — este în bună concordanţă cu valoarea măsurată. Distanţa neobişnuit de mare dintre tetrameri pledează pentru o interacţiune de schimb foarte mică între electronii tetramerilor diferiţi; nu are loc o îngustare de schimb nici la temperaturi ridicate.

MENCZEL, GY., KÜRTI, J. şi LEHÖCZ, R., Acta Chim. Hung., **116**, nr. 4, aug. 1984, p. 335—344.

A.W.

Evaluarea electrochimică a materialelor acceptoare de electroni. S-a măsurat potenţialul electrochimic de semiundă ($E_{1/2}$) la 33 de molecule acceptoare de electroni, operînd în clorură de metilen anhidră şi făcînd apel la voltametria ciclică pe electrod de mercur. Diferenţele între valorile lui $E_{1/2}$ pentru reducerea reversibilă care conduce la anionii radicalici corespunzători, reflectă influenţa electronică a substituenţilor fixaţi în diverse poziţii ale ciclului. Măsurarea potenţialului de semiundă constituie în acest fel o metodă convenabilă pentru determinarea nivelelor de energie de conducţie a moleculelor care transmit electronii în mediu condensat. Măsurătorile ciclice furnizează informaţii asupra stabilităţii chimice a anionilor radicalici intermediari, formaţi în timpul proceselor de transfer de electron.

LOUTFY, R. O., HSIAO, C. K., ş.a., Can. J. Chem., **62**, nr. 10, oct. 1984. p. 1877—1885.

T.S.

Constante de disociere ale acidului L-pirolidin-2-carboxilic la diferite temperaturi, tării ionice şi în diferiţi solvenţi organici apoşi. Autorii au determinat constantele de disociere a acidului L-pirolidin-2-carboxilic în medii apoase, la 25, 35 şi 45°C, utilizînd ecuaţie Henderson-Hasselbalch şi metoda Albert-Serjeant. Au fost studiate efectele tăriei ionice şi ale diverşilor solvenţi organici (20% v/v), (aceştia fiind dimetilsulfoxidul, N,N-dimetilformamida, acetonitrilul, acetona, izopropanolul, etanolul şi metanolul) asupra constantelor de disociere la 35°C (μ = 0,1 M). Din variaţia pK_1 şi pK_2 cu temperatura s-au calculat valorile ΔG, ΔH şi ΔS pentru 35 °C.

SAXENA, R. S. şi GUPTA, A., Acta Chim. Hung., **116**, nr. 4, aug. 1984, p. 327—333.

A.W.

Proprietăţile acido-bazice ale cetonelor aromatice în stare de triplet. Reacţiile cu transfer de proton în stările excitate ale compuşilor aromatici sînt procese elementare nu numai în fotochimie ci şi în biochimie. Proprietăţile acido-bazice ale compuşilor aromatici în stare excitată sînt puse pe seama structurii electronice corespunzătoare, care este mult diferită de cea a stării fundamentale. Lucrarea prezintă un studiu al proprietăţilor acido-bazice ale cetonelor aromatice în stare de triplet, în amestecuri H_2O-CH_3CN (4 : 1), cu ajutorul fotolizei fulger, la nivel de nanosecunde. S-au determinat constantele de aciditate, pK_a(T), pentru starea de triplet, pe baza curbelor Ware şi Rayner-Wyatt. Existenţa unei concordanţe bune între diverse valori demonstrează că echilibrul acido-bazic în starea de triplet se stabileşte în timpul duratei de viaţă a acestei stări.

SHIZUKA, H. şi KIMURA, E., Can. J. Chem., **62**, nr. 10, oct. 1984, p. 2041—2046.

T.S.

Scara Py a polarităţilor solvenţilor. Valorile parametrilor de polaritate a solventului reprezintă o indicaţie simplă şi directă pentru caracterizarea şi clasificarea polarităţii mediului. În lucrare sînt raportate intensităţile relative I_1/I_3 ale benzilor de vibraţie de fluorescenţă ale pirenului în 94 solvenţi şi în fază de vapori. Valorile acestor raporturi, care variază între 0,47 pentru faza de vapori şi 1,95 în dimetilsulfoxid, formează scara Py a polarităţilor solvenţilor. Această scară este comparată cu scara π a lui Kamlet şi Taft, în scopul de a evalua contribuţiile diferiţilor factori (dipolaritatea/polarizabilitatea, legături de hidrogen etc.) la interacţiunea solvit-solvent.

DONG, D. C. şi WINNIK, M. A., Can. J. Chem., **62**, nr. 11, nov. 1984, p. 2560—2565.

T.S.

Influenţa solventului asupra dimerizării decanoatului de cupru (II) în solvenţi cetonici. În lucrări anterioare, autorii au arătat că decanoatul monomer CUA_2 şi decanoaţii dimeri Cu_2A_4 şi $Cu_2A_4(HA)_2$ ale cuprului (II) sînt cauza extragerii cuprului (II) cu acid decanoic în unii solvenţi alcoolici şi ca influenţa solventului asupra dimerizării decanoatului de cupru (II) în faza de alcool poate fi interpretată cu ajutorul teoriei soluţiilor. În articolul prezentat se descrie rezultatele extragerii cuprului (II) cu acid decanoic în solvenţi cetonici (2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 4-metil-2-pentanona, 2-octanona). Extracţia s-a efectuat la 25°C. Speciile extrase au fost CuA_2, CuA_2HA, Cu_2A_4 şi $Cu_2A_4(HA)_2$, unde HA = acid decanoic. Din compararea rezultatelor obţinute cu solvenţi cetonici cu cele obţinute cu solvenţi alcoolici s-a constatat că constantele de dimerizare ale decanoaţilor de cupru (II) sînt mai mari în solvenţi cetonici decît în solvenţi alcoolici şi că numărul de molecule de solvent puse în libertate la formarea decanoaţilor de cupru (II) dimeri este mai mic în cetone decît în alcooli.

YAMADA, H., TAKAHASHI, K., FUJII, Y. şi MIZUTA, M. Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 10, oct. 1984, p. 2 847—2 851.

E.B.

Efectele electrostatice asupra echilibrului la disproporţionarea derivaţilor benzenici. Pe baza unui studiu termodinamic asupra entalpiilor şi entropiilor de formare, s-a calculat echilibrul de disproporţionare a derivaţilor benzenici X—Ph—Y (X, Y = F, Cl, CH_3) la 298 K şi în fază gazoasă. Calculele de energie electrostatică, bazate pe metoda de aproximaţie a sarcinilor punctiforme permit evaluarea convenabilă a entalpiilor de reacţie ale tuturor derivaţilor benzenici substituiţi în poziţiile meta şi, de asemenea, pentru derivaţii fluoruraţi şi metilaţi. Teoria nu este aplicabilă în cazul în care moleculele studiate conţin grupări care provoacă forţe de rezonanţă şi/sau forţe de interacţiuni sterice. Se mai fac aprecieri asupra faptului că teoria electrostatică este în general mai indicată să trateze echilibre de disproporţionare sau conformaţionale decît reacţii cu transfer de proton.

FRIEDL, Z., Can. J. Chem., **62**, nr. 11, noiemb. 1984, p. 2337—2339.

T.S.

Interdependența dintre proprietățile fizico-chimice și structură ale unor substanțe superficial active pe bază de alcooli alchilaromatici. A fost sintetizată o nouă categorie de substanțe superficial active anionice pe bază de derivați sulfonați ai alcoolilor alchilaromatici. În urma cercetării proprietăților fizico-chimice ale noilor produse superficial active, s-a stabilit că poziția nucleului fenilenic în interiorul catenei alifatice influențează în mod considerabil solubilitatea compușilor sintetizați, tensiunea superficială, concentrația critică de formare a miceliilor și unghiul limită de înmuiere. S-a constatat că în cazul situării nucleului fenilenic în interiorul catenei alifatice, concomitent cu prezența unei grupe libere esterice sau hidroxilice, are loc o creștere a valorilor adsorbției limită și a capacității de spumare.

URBEL, H. P. și IERS, I.H., J. Pricl. Him., **58**, nr. 1, ian. 1985, p. 127—134.

G.G.

Adsorbția amestecurilor de vapori pe cărbune activ. Caracteristicile de adsorbție a amestecurilor de gaze și vapori sînt intensiv cercetate astăzi atît pentru studiul echilibrelor cît și în scopul punerii la punct a unor metode de separare. Lucrarea prezintă un studiu asupra adsorbției unui amestec de vapori de metanol și apă pe cărbune activ. Analiza curbelor de străpungere cu vapori de apă, metanol și amestecul acestora indică faptul că în condiții de adsorbție dinamică, vaporii de apă și de metanol, spre deosebire de alte sisteme, favorizează adsorbția cooperativă. Lăsînd la o parte fenomenele interfaciale, interacțiunile dintre moleculele de apă adsorbită și metanol pot fi implicate în explicarea deviațiilor observate.

NEMETH, J., BATICZ, S. și HORANYI, M. P., Hung. J. Ind. Chem., **12**, nr. 2, 1984, p. 199—207.

T.S.

Corelația pK_a-activitatea catalitică a tiolilor în reacția de hidroliză a acetatului de *p*-nitrofenil. Enzimele proteolitice ca papaina, ficina sau bromelaina conțin, în afară de nucleul imidazol al histidinei, o grupare tiol fixată pe cisteină care este esențială pentru activitatea lor de esteraze. Mecanismul de acțiune a acestui tip de enzime este rezultatul probabil al unei cooperări între o grupare nucleofilă și un centru bazic dintr-o catalizâ plurifuncțională. Această ipoteză a incitat asocierea acestor funcțiuni pe molecule simple. Studiul cinetic al hidrolizei acetatului de *p*-nitrofenil în prezența tiolilor primari demonstrează că activitatea catalitică provine numai de la ionul tiolat. Compararea constantelor de ordinul 2, K_{RS^-}, pune în evidență un comportament diferit al tiolilor primari alifatici puri față de tiolii primari substituiți în poziția α, printr-o grupare aromatică.

BREMBILLA, A., ROIZARD, D. ș.a., Can. J. Chem. **62**, nr. 11, noiem. 1984, p. 2330—2336.

T.S.

Studiul proprietăților catalitice ale oxizilor de U—Sb. Catalizatorul USb_3O_{10} suferă parțial o descompunere ireversibilă la $USbO_5$, U_3O_8 și Sb_2O_4. Amestecul de oxizi reprezintă catalizatorul pentru descompunerea alcoolului izopropilic în prezența oxigenului. Această fază mixtă favorizează dehidrogenarea oxidativă a alcoolului izopropilic cu o selectivitate de aproximativ 80%. Formarea CO_2 prezintă o dependență lineară de presiunea parțială de oxigen. Prezența acetonei în alimentare conduce la descreșterea activității catalitice, în timp ce selectivitatea pentru formarea acetonei este mărită de prezența unei mici cantități de apă în alimentare.

CHOKKALINGAM, S., VISWANATHAN, B. și VARADARAJAN, T. K., Hung. J. Ind. Chem., **12**, nr. 3, 1984, p. 341—346.

T.S.

Cercetarea proprietăților catalitice ale carbonililor de fier pe suport de zeolit, în sinteza hidrocarburilor din CO și H_2. O nouă direcție în procesul de sinteză a hidrocarburilor din CO și H_2 se bazează pe utilizarea catalizatorilor pe bază de carbonili metalici, depuși pe un suport de zeolit. S-au cercetat experimental catalizatorii $Fe(CO)_5$/NaY și $Fe(CO)_5$/CaY și s-a stabilit că aceștia sînt activi în procesul de sinteză a alcanilor din oxid de carbon și hidrogen. S-a determinat că în urma adsorbției $Fe(CO)_5$ pe zeoliții NaY și CaY se formează complecși cu structura $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$, $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$, și $[HFe_3(CO)_{11}]^-$, din care, în condițiile de lucru ale catalizatorilor, se formează centre active.

LAPIDUS, A. L., SAVELIEV, M. M., MURANOVA, L. M. ș.a., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 1, ian. 1985, p. 24—29.

G.G.

Cercetarea particularităților structurale ale hidroxizilor de aluminiu produși de diferite uzine. S-a constatat că hidroxidul de aluminiu tehnic (alumina tehnică) produs de diverse uzine, diferă prin caracteristicile sale fizico-chimice, ceea ce se reflectă asupra caracteristicilor finale ale catalizatorilor depuși pe suport de alumină. În vederea stabilirii caracteristicilor fundamentale ale hidroxidului de aluminiu folosit în producția de catalizatori, s-au determinat caracteristice structurale ale unor probe, provenite din diferite uzine. S-a stabilit prin metode termogravimetrice și roentgenografice că alumina pentru catalizatori conține, în proporții variabile, fază amorfă, pseudoboehmit și bayerit. Proporția dintre componentele menționate și gradul de cristalinitate depind în cea mai mare măsură de condițiile de îmbătrînire, durata de depozitare și temperatura de depozitare a loturilor de alumină.

KORONTEVICI, A. I., MOROZ, E. M., VOROBIEV, V. N. și AGZAMHODJAEVA, D. R., J. Pricl. Him., **58**, nr. 1, ian. 1985, p. 29—33.

G.G

CHIMIE ANALITICĂ

Extracția iridiului(IV) cu tri-n-butilfosfat din soluții de acid clorhidric și din amestecuri de acid clorhidric — acid sulfuric. S-a cercetat repartiția Ir(IV) sub formă de complecși clorurați și clorurați hidratați între faza de tributilfosfat și soluția apoasă, cu un conținut variabil de ioni de hidrogen și de ioni de clor. Folosind metoda cromatografiei de extracție, s-au separat trei complecși ai Ir(IV) și s-au determinat coeficienții de repartiție ai acestora între cele două faze. A fost pusă la punct o nouă metodă de separare a iridiului, care poate fi utilizată pentru determinarea analitică a iridiului.

MOSKVIN, L. N., GRIGORIEV, G. L., KRASNAPEROV, V. M. și SIMANOVA, S. A., J. Necrg. Him., **30**, nr. 1, ian. 1985, p. 170—175.

G.C.

Monotiosemicarbazona fenantrachinonei ca reactiv sensibil pentru determinarea spectrofotometrică a zincului (II). Cercetări preliminare au arătat că monotiosemicarbazona fenantrachinonei formează complecși coloranți cu diferiți ioni de metale, ca fier (II și III), cobalt (II), nichel (II), cupru (I și II), cadmiu (II), ruteniu (III), rodiu (III), paladiu (II), iridiu (III) și platina (IV). Prezentul studiu se ocupă cu determinarea spectrofotometrică a zincului (II). Zincul (II) reacționează cu monotiosemicarbazona fenantrachinonei formînd un complex roșu, cu absorbanța maximă la 510 nm, care este constant în domeniul de pH de 7,0—8,6. În condițiile optime stabilite, legea lui Beer este valabilă pînă la 1,96 p.p.m. domeniul optim de concentrații fiind 0,22—1,70 p.p.m. Pentru opt probe conținînd 1,63 p.p.m. zinc, devierea relativă medie a fost 0,26%. Devierea standard a fost $5{,}4 \cdot 10^{-3}$. Sensibilitatea Sandell este 0,018 $\mu g\ Zn^{II} cm^{-2}$, cu coeficientul de extincție molară de $3{,}52 \cdot 10^4\ mol^{-1} cm^{-1}$. S-a stabilit că în complex raportul metal : liant este 1 : 3. Metoda a fost aplicată la determinarea zincului într-un aliaj 6% Zn—Al.

SINHA, P. P., SINDHWANI, K. și SINGTH, R. P., Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, nr. 10, oct. 1984, p. 2976—2978.

E.B.

Determinarea prin extracție, cromatografie și fotometrare a microcantităților de cupru, crom și zinc în apele reziduale. S-a îmbunătățit metodologia de determinare a microcantităților de Cu, Cr și Zn în apele reziduale și s-a elaborat o nouă metodă analitică, care constă în asocierea determinărilor făcute prin extracție, cromatografie și fotometrare. Se descrie metodologia de lucru, care permite efectuarea unor dozări ale impurităților metalice cu

un grad mai mare de precizie şi cu un consum mai redus de reactivi, comparativ cu metodele aplicate pînă în prezent.
KORENMAN, I. I. şi ALÎMOVA, A. T., J. Analit. Him., **40**, nr. 1, ian. 1985, p. 109—114.

G.G.

Cromatografia de gaze capilară de piroliză/spectroscopia în infraroşu de transformare Fourier pentru analiză de macromolecule. Metoda şi aplicarea ei la polimetacrilaţi. Piroliza urmată de separarea prin cromatografie de gaze a produselor de piroliză a dobîndit un loc primordial în chimia analitică pentru caracterizarea unor substanţe organice complicate. Pe de altă parte, performanţa spectrometriei în IR în domeniul analiticii polimerilor este cunoscută bine. Spectrometrele moderne în IR de transformare Fourier fiind extrem de sensibile şi rapide pot fi introduse cu succes în cuplarea cromatografia de gaze capilară de piroliză/spectroscopia în infraroşu de transformare Fourier. Pe bază de exemple din practică sînt explicate tehnica şi aplicaţiile ei. Accentul s-a pus pe analiza de polimetacrilaţi şi pe discutarea unor aspecte metodice importante. Au fost tratate sistemul simplu de homopolimeri de metacrilat de metil, sistemul de copolimeri binari metacrilat de butil — metacrilat de metil şi sistemul cvintar metacrilat de metil — acrilat de butil — metacrilat de butil — metacrilat de hidroxietil — acid metacrilic.
HERRES, W şi FÖLSTER, U., Farbe Lack, **91**, nr. 1, ian. 1985, p. 6—11.

E.B.

Microdetectarea unor compuşi tiolici cu activitate biologică cu pentacianoaminferat (II) de sodiu pe granule de răşină schimbătoare de ioni. Se prezintă un nou test pentru microdetectarea de compuşi tiolici, utilizînd pentacianoferat (II) de sodiu, drept reactiv, şi răşină schimbătoare de ioni, ca mediu de reacţie. Au fost examinaţi 19 compuşi tiolici, unii din ei cunoscuţi şi folosiţi ca substanţe biologic active. S-au studiat limitele de detecţie şi limitele de toleranţă. S-au evaluat limitele de concentraţie, limitele de diluţie şi exponenţii de sensitivitate.
GARDINIĆ, V. şi JAKŠEVAC-MIKŠA, M., Croat. Chem. Acta, **57**, nr. 3. 15 sept. 1984, p. 411—414.

A.W.

CHIMIE ANORGANICĂ

Studii analitice de faze în sistemul CaF_2-AlF_3. Analiza de faze prin optică de polarizare permite, în combinaţie cu difracţia de raze X, posibilitatea unei caracterizări concludente a separărilor cristaline în sistemul CaF_2-AlF_3. Au fost identificate fazele cristaline Ca_2AlF_7, $\beta-CaAlF_5$, CaF_2 şi AlF_3. $\alpha-CaAlF_5$ a putut fi obţinut numai după tratamentul termic al $\beta-CaAlF_2$ cristalizat spontan, la o temperatură de 973 K. Aceasta prezintă o mare importanţă şi în privinţa problemelor analitice de substanţe în acest sistem. Pentru procesele de formare de faze, independent de problemele de volatilizare şi de impurificare, sinteza relativ simplă a compusului 2 : 1 Ca_2AlF_7 prin topitură, spre deosebire de procedeele de sinteză cunoscute pînă acum, prezintă un interes deosebit. Pentru prepararea sticlelor este importantă determinarea poziţiei exacte a compoziţiei eutectice. Ea este situată la un raport molar $CaF_2 : AlF_3 = 4 : 3$. Conform aşteptărilor, la această compoziţie, tendinţa de formare a sticlei este cea mai puternică.
KRAUSS, M., EHRT, D., HEIDE, K. şi VOGEL, W., Z. Chem., **24**, nr. 7, iul. 1984, p. 247—250.

A.W.

Peroxocomplex de molibden. Structură şi comportare termică. Peroxidul de molibden se prepară din molibden metalic în pulbere, prin oxidare cu peroxid de hidrogen. El are un oxigen în plus faţă de oxidul de molibden şi prezintă alte aspecte distinctive. Acest peroxid (notat prescurtat Mo-y) manifestă activitate catalitică şi acţionează ca purtător de oxigen într-o largă varietate de reacţii organice. El are proprietăţi de funcţie dublă: proprietăţi de acid şi proprietăţi de oxidare, fiind purtător de oxigen. Pentru studiul stabilităţii termice a Mo-y, autorii au folosit descompunerea la temperatură programată. S-au constatat două vîrfuri de descompunere, I şi II, primul vîrf corespunzînd eliminării apei de cristalizare, iar al doilea vîrf referindu-se la descompunerea ionului peroxid al Mo-y. Rezultatele analizei termice au fost confirmate de rezultatele analizei spectrale: banda IR la 931 cm^{-1} şi banda UV la 383 nm se referă la aceeaşi comportare termică. Pe bază analizei cu difracţie de raze X s-a dedus că Mo-y are o coordinare tetraedrică derivată de la un singur complex de molibden, cu doi atomi de oxigen uniţi prin dublă legătură de atomul de molibden şi cu un tip simetric de ion peroxid cu o moleculă de apă de cristalizare.
SEGAWA, K., OOGA, K. şi KURUSU, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 10, oct. 1984, p. 2721—2724.

E.B.

Complecşii wolframului în soluţii care conţin fluor şi apă oxigenată. S-a cercetat formarea complecşilor wolframului în soluţii care conţin fluor şi apă oxigenată. S-a constatat formarea unei serii de complecşi, la raporturi variabile W:O:(O_2):F. Din soluţii au fost separaţi compuşii cu formulele $(NH_4)_2WO(O_2)F_4$ şi $K_2WO(O_2)F_4 \cdot H_2O$. A fost construită diagrama repartiţiei wolframului între compuşii cu un raport variabil F:W şi s-a stabilit că printre aceştia predomină complecşii mono- şi trifluoruraţi ai wolframului.
VOLDMAN, G. M. şi VOROBIEVA, T. V., J. Neorg. Him., **30**, nr. 1, ian. 1985, p. 109—112.

G.G.

Omologia oxizilor de titan. În sistemul Ti—O există cîteva serii omologe de oxizi de titan, corespunzătoare formulelor generale Ti_nO_{2n-1}; Ti_nO; Ti_nO_{n-1}; $Ti_{n-1}O_n$; $Ti_{2n+1}O_n$. În prezent se cunosc circa 15 oxizi de titan de diferite compoziţii, cuprinşi între formulele Ti_6O pînă la TiO_2. S-a stabilit experimental că toţi oxizii în seria $Ti_4O_7-Ti_9O_{17}$ prezintă o structură apropiată, avînd la bază structura rutilului. Fiecare oxid din această serie este format din blocuri orizontale de tipul rutilului, limitate pe sensul axei cristalografice c de octaedri cu structura $n[TiO_6]$. Între două blocuri rutilice, octaedrii $[TiO_6]$ au muchii comune. În felul acesta, structura oxizilor de titan din seria $Ti_4O_7-Ti_9O_{17}$ constituie o îmbinare între structura rutilului (care cuprinde ioni Ti^{4+}) şi a corindonului (care cuprinde ioni Ti^{3+}).
VASINTINSKI, N. A., Iëv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, **21**, nr. 1, ian. 1985, p. 54—58.

G.G.

Sinteza şi descompunerea termică a fosforamidatului de calciu. În lucrări anterioare, autorii au studiat descompunerea termică a bis(fosforamidatului acid) de calciu sau magneziu şi au constatat că aceşti doi compuşi sînt instabili chiar la temperatura camerei, trecînd la această temperatură sau temperaturi mai mari în polifosfaţi. Această instabilitate a fost pusă în legătură cu prezenţa grupei OH în fosforamidaţi. Articolul de faţă descrie sinteza şi descompunerea termică a fosforamidatului de calciu şi face o comparaţie între acest fosforamidat şi fosforamidaţii acizi. Fosforamidatul de calciu monohidrat a fost sintetizat din fosforamidat acid de potasiu, soluţie apoasă, şi clorură de calciu, soluţie apoasă, la pH de 9,0—9,5 şi temperatură sub 5°C. Este un produs alb, stabil la temperatura camerei, dar se descompune la cald. Astfel, încălzit la 150°C în aer, fosforamidatul trece în fosforamida de calciu anhidră, precum şi orto- şi difosfaţi, iar la temperaturi peste 150°C trece în orto-, imidodi-, di- şi cantităţi mici de polifosfaţi. Încălzit în aer peste 750°C, fosforamidatul de calciu se descompune în β-difosfat de calciu. Încălzit în N_2 uscat, fosforamidatul arată aceeaşi comportare ca atunci cînd este încălzit în aer peste 250°C; cantitatea de imidodifosfat în produsul de descomponere termică este însă mai mare decît aceea din produsul de descompunere termică în aer peste 400°C. Sînt discutate curbele analizei termodiferenţiale şi analizei termogravimetrice ale $CAPO_3NH_2.H_2O$ în aer şi N_2 uscat, precum

și spectrele în IR și ^{31}P RMN ale produselor de descompunere termică.

WATANABE, M., MORII, Y. și SATO, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 10. oct. 1984, p. 2914—2918.

E.B.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTORI

Alierea fosfurii de indiu cu elemente din grupa a IV-a. S-a cercetat experimental alierea monocristalelor de InP cu elemente din grupa a IV, folosind o anumită concentrație totală a impurităților de aliere și a purtătorilor de sarcini. Tehnologia de lucru a constat în creșterea monocristalelor de InP prin procedeul Ceohralski, în creuzete din cuarț, în care s-au introdus, concomitent cu șarja pentru monocristale, impuritățile de aliere de înaltă puritate (siliciul, germaniul, staniul). Conținutul total al impurităților s-a variat între limitele de 0,005—1,5% greutate. Monocristalele de InP obținute prezentau o conductibilitate de tip *n*. S-au determinat coeficienții de repartiție ale elementelor de aliere în monocristalele de InP.

ZAHARENKOV, L. F., ZÎKOV, A. M. și SAMORUKOV, B. E., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Materiali, 21, nr. 1, ian. 1985. p.

G.G.

Sistemul $La_4Ti_3O_{12}-BaTiO_3$. Sistemele de tipul $MeO-Ln_2O_3-TiO_2$ au o deosebită importanță pentru producerea materialelor ceramice cu proprietăți speciale. În sistemul $La_4Ti_3O_{12}-BaTiO_3$ s-a stabilit prezența unei serii omologe de compuși cu formula generală $La_4Ba_nTi_{3+n}O_{12+3n}$, în care $n = 1,2$ și 4. Au fost determinate domeniile de stabilitate a acestor compuși și parametrii celulelor elementare pentru primii doi compuși din serie.

SALTÎKOVA, V. A., MELNIKOVA, O.V., LEONOVA. N.V., și FEDOROV, N.F., J. Neorg. Him., 30, nr. 1, ian. 1985. p. 190—193.

G.G.

CHIMIE ORGANICĂ

Termoliza anisolului. S-au studiat reacțiile termice ale anisolului în atmosferă inertă, în vase de sticlă pe bază de borosilicați. Experiențele s-au efectuat cu anisol pur în prezența tetralinei sau naftalinei. S-a variat temperatura de reacție de la 648 la 673 K și, de asemenea, timpul de reacție de la 0,5 la 6 ore. Reacțiile principale sînt cele de rupere a legăturii C—O de la metil cu formare de fenol și de transpoziție la alcool benzilic sau benzaldehidă. Totodată se formează benzen, dar mecanismul de reacție nu este clar deoarece nu pare probabilă ruperea legăturii C—O de la inelul aromatic. Apar mici cantități de toluen și de o- și *p*-crezol și, de asemenea, cîțiva dimeri.

VUORI, A. I., KARINEN, T. și BREDENBERG, J. B., Finn. Chem. Lett., nr. 4—5, 1984, p. 89—94.

T.S.

Acțiunea metalelor asupra esterilor carboxilici în prezența hexametilfosfortriamidei. La tratarea unui ester carboxilic cu o soluție de sodiu în hexametilfosfortriamidă se obțin în principal acizi carboxilici, amestecuri de alcooli și de alcani. Proporția de alcani devine importantă la esterii alcoolilor cu împiedicări sterice și este diminuată în cazul în care împiedicarea sterică la nivelul grupărilor carboxil este mică. Randamentul de alcani crește în prezența *terț*-butanolului. Din discutarea acestor rezultate și din compararea lor cu cele de la reducerea esterilor cu amine primare rezultă că alcanii provin din descompunerea radicalului anionic solvatat, intermediar. Alcoolul este rezultatul mai multor reacții nucleofile bimoleculare posibile.

DESHAYES, H. și PETE, J.-P., Can. J. Chem., 62, nr. 10, oct. 1984, p. 2063—2072.

T.S.

Sinteză regio- și stereocontrolată a unor derivați alenici și acetilenici. Reactivi de organotitan și bor. Se descrie sinteza regio- și stereocontrolată a alcoolilor alenici și acetilenici folosind ca reactivi propargiltitan sau aleniltitan. Reactivii de propargiltitan se obțin prin condensarea 1-alchilpropinei cu aldehide, cînd rezultă regioselectiv alcooli α-alenici, pe cînd reactivii de aleniltitan se formează din 1-alchil-1-butină, cînd rezultă alcooli treo-β-acetilenici, cu mari regio- și stereoselectivități. Este descrisă și metodologia pentru sinteze de enine și nitrili α, β-nesaturați. Sînt descrise mecanismele reacțiilor și rolul borului în anumite cazuri.

FURUTA. K., ISHIGURO, M., HARUTA. R., IKEDA, N. și YAMAMOTO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, nr. 10, oct. 1984, p. 2768—2776.

E.B.

Sinteză stereocontrolată a (±)-asperlinei și a unor stereoizomeri înrudiți folosind un reactiv de organotitan. Descoperirea recentă a unor sinteze regio- și stereoselective a unor alcooli β-acetilenici folosind reactivi organotitanici a simplificat mult calea construcției stereoselective a 3-alchen-1,2-diolilor și a unor structuri înrudite. Este descrisă în articol aplicarea acestui proces ca etapă-cheie la sinteza simplă, stereoselectivă, a (±)-asperlinei și a unor metaboliți înrudiți conținînd o parte de 5,6-dihidro-2-pironă. (Asperlina este un antibiotic care provine din culturile de *Aspergillus nidulans*). Reactivul folosit este propargiltitan, derivat prin condensarea 1-trimetilsilil-3-(tetrahidropiraniloxi)propinei cu crotonaldehidă; produsul principal al condensării este alcoolul eritro, din care se trece apoi în (±)-asperlină) și trei stereoizomeri, prin șapte etape succesive.

HIRAOKA, H., FURUTA, K., IKEDA, N. și YAMAMOTO, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 10, oct. 1984, p. 2777—2780.

E. B.

Chimia 1,3-dioxepinel or; 3. Izomerizarea catalizată de paladiu a 4,7-la 6,5-dihidro-1,3-dioxepine. 4,7-Dihidro-1,3-dioxepine au fost izomerizate pe diverși catalizatori de paladiu/suport la 6,7-dihidro-1,3-dioxepine. La această reacție, Pd/Al_2O_3 și $Pd(OH)_2/SiO_2$ au prezentat cea mai mare activitate, iar Pd/TiO_2, Pd/SiO_2 și $Pd/CaCO_3$ cea mai mare selectivitate. Prin reacții secundare respectiv consecutive, la izomerizarea 4,7-dihidro-2-izopropil-1,3-dioxepinei se formează 2-izopropil-1,3-dioxepină. respectiv 4-(2-metilpropen-1-iloxi)-butanal și 2 -izopropil-tetrahidrofuran-3-carbaldehidă.

DUMIČ. M., PROŠTENIK, M. V., FABIJANIĆ, J. și BUTULA, I., Croat., Chem. Acta, 57, nr. 3, 15 sept. 1984, p. 405—409.

A. W.

Sinteza sărurilor alcaline ale copolimerilor acidului acrilic cu alcooli grași nesaturați sau cu etoxilații acestora. S-au studiat condițiile sintezei sărurilor alcaline ale copolimerilor acidului acrilic cu alcooli nesaturați și etoxilații lor. S-a stabilit că compușii menționați pot fi obținuți la presiunea atmosferică, cu un randament de aproximativ 90%, printr-o sinteză în trei etape: esterificarea alcoolilor grași nesaturați sau a etoxilaților lor cu anhidridă acetică, în prezență de acid *p*-toluensulfonic; copolimerizarea acidului acrilic cu acetați sau eteracetați alchilici în prezență de peroxid de benzoil; hidroliza esterilor copolimeri și neutralizarea grupelor carboxilice libere ale copolimerilor cu soluții alcoolice de hidroxizi alcalini. Cercetarea cineticii de reacție arată că vitezele proceselor individuale și duratele necesare atingerii echilibrelor chimice depind de temperatură, de concentrația catalizatorului și de masa moleculară a substraturilor. Au fost determinate condițiile optime pentru efectuarea etapelor individuale ale sintezei în funcție de natura substraturilor.

KLOPOTEK, A., WLASIUK, D. și DZIALA, G., Seifen-Ole-Fette-Wachse, 110(80), nr. 15, 27 sept. 1984, p. 457—461.

A.W.

Cercetări sintetice pe peptide lisergilice. Pornind de la stadiul din literatură, autorii prezintă contribuții proprii privind îmbunătățirea obținerii semisintetice a peptidelor lisergilice și a alcaloizilor din cornul secarei. Prin studiul principalelor metode de activare folosite în chimia peptidelor pentru condensarea acidului lisergic, a acidului izolisergic și a acidului 9,10-dihidrolisergic cu diferiți aminoacizi și derivați peptidici, autorii au reușit mai întîi să găsească principii generale de obținere a unor compuși unitari din punct de vedere steric și să prepare astfel o

serie mai mare de derivaţi de lisergil-peptide şi de analogi al lor inaccesibili pînă acum. În continuare, pornind de la derivaţi corespunzători ai α-hidroxi-α-aminoacizilor, ei au putut elabora metode mai indicate pentru sinteza părţii ciclolice a alcaloizilor din cornul secarei, simplificînd astfel metodele de preparare cunoscute pentru ergotaminele şi ergotoxinele semisintetice. Prin metodele arătate, paleta alcaloizilor preparabili din cornul secarei sau pe căi semisintetice a putut fi completată în mod corespunzător prin analogi sintetici.

LOSSE, G. şi STROBEI, J., Z. Chem., **24**, nr. 6, iul. 1984, p. 201—204.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Parametrii de neomogenitate şi caracteristicile lor. Lucrarea se ocupă cu definirea şi caracteristicile unui parametru de neomogenitate a timpului. Mai întîi, parametrul de neomogenitate a spaţiului este generalizat pentru intervale infinite, pentru a fi utilizat la caracterizarea condiţiilor periodice. Ecuaţia de bilanţ este formulată relativ la timpul şi spaţiul de neomogenitate. Prin analiza domeniului de frecvenţă se determină relaţiile dintre parametrul de neomogenitate a timpului şi momentele diagramei F. Pe baza acestora se poate arăta că există o contradicţie în cazul în care se utilizează parametrul de neomogenitate pentru descrierea caracterului de amestecare în timp, cu ajutorul semnalelor concentraţie în funcţie de timp.

LAKATOS, B. şi BLICKLE, T., Hung. J. Ind. Chem., **21**, nr. 3, 1984, p. 253—266.

T.S.

Modele hidrodinamice în sisteme cu pat fluidizat. Materialele dizolvate pot fi recuperate prin fluidizare ca materiale solide sub formă de particule. Din cauza aglomerării particulelor ude apar însă neregularităţi la fluidizare. Particulele pătrund în stratul fluidizat conducînd la condiţii de operare în stare nestaţionară. Problema pare rezolvată prin punerea la punct a unui sistem de fluidizare echipat cu două elemente diferite de sfărîmare cilindrice rotative. S-au examinat efectele de geometrie şi viteze de rotaţie ale diferitelor elemente de sfărîmare asupra rezistenţei hidrodinamice a patului, expansiunii patului şi vitezei minime de fluidizare.

DENCS, B. şi ORMOS, Z., Hung. J. Ind. Chem., **21**, nr. 2, 1984, p. 209—217.

T.S.

Separarea şi concentrarea de ioni de cupru şi de zinc cu membrane lichide pe suport. Tehnologiile cu „membrane lichide pe suport", încă în primele stadii de dezvoltare industrială, au suscitat interes fie în procesele de separare, concentrare şi purificare de metale din soluţii apoase, fie în procesele de recuperare de specii biologic active din zemurile de fermentare. O membrană lichidă pe suport este formată dintr-o soluţie organică a unui agent complexant („carrier") adsorbit pe un suport subţire de polimer. În cazul de faţă, soluţia organică de agent complexant, denumit LIX64N, este un extractant comercial folosit de Henkel Co în procese de extracţie cu solvenţi, iar membrana polimerică este o peliculă microporoasă de polipropenă de tip Accurel II produs de Enka AG. Studiind extracţia de ioni Cu^{2+} cu o asemenea membrană pe suport a fost verificată corespondenţa dintre datele experimentale şi valorile stabilite cu un model matematic. Caracteristicile potenţiale de selectivitate ale unui asemenea extractant au fost verificate şi utilizate pentru separarea cantitativă ionilor Cu^{2+} de ioni Zn^{2+}. A fost proiectat şi utilizat un sistem automat de control al *p*H-ului soluţiilor. Rezultatele obţinute la stabilirea condiţiilor optime, la diferite concentraţii au dovedit posibilitatea efectuării unei separări practic complete de ioni Cu^{2+} şi Zn^{2+}.

LOIACONO, O., FEDELE, U., DE MUNNO, G. şi DRIOLI, E., Chim. Ind. (Milano), **66**, nr. 10, oct. 1984, p. 597—603.

E.B.

Indicii de performanţă ale diferitelor coloane de extracţie în contracurent. În ultimii ani au fost înregistrate progrese remarcabile în domeniul extracţiei lichid/lichid, ca urmare a eforturilor depuse în industrie şi învăţămîntul superior. Astăzi este posibilă aprecierea, pentru cele mai importante tipuri de extractoare, a influenţei parametrilor de construcţie şi de funcţionare asupra capacităţii de încărcare şi acţiunii de separare. În articol sînt prezentate şi comparate cunoştinţele actuale cu privire la parametrii de performanţă a celor mai importante tipuri de extractoare introduse în practică, mai ales a coloanelor de extracţie la care transportul de faze se face prin forţe de gravitaţie şi de ascensiune. Domeniul de lucru permis şi eficienţa de separare sînt indicii caracteristici pentru performanţa coloanelor de extracţie. După cîteva considerente cu privire la construcţiile unor coloane de extracţie, sînt prezentate influenţele parametrilor de funcţionare şi de construcţie, precum şi a proprietăţilor materialelor, asupra domeniului de încărcare şi a acţiunii de separare realizate. În cadrul discuţiilor comparative cu privire la performanţa diferitelor coloane, accentul este pus pe eficacitatea de separare. În final, sînt cercetate eficacităţile de separare a două coloane noi, anume extractorul SHE şi coloana EC, pentru a se stabili în ce măsură dependenţa de încărcătură s-a modificat în comparaţie cu coloanele convenţionale.

PILHOFER, TH. şi SCHRÖTER, J., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 12, dec. 1984, p. 883—890.

E.B.

Studii asupra granulării în pat fluidizat. Sînt prezentate ecuaţiile de bilanţ termic şi de masă ce caracterizează un aparat de granulare prin fluidizare, cu o singură celulă, cu operare continuă. De asemenea se fac cîteva consideraţii teoretice asupra punctului de operare a sistemului de granulare. Experimentările au fost efectuate pe un aparat de laborator. Parametrii tehnologici au fost menţinuţi constanţi şi s-au determinat caracteristicile fizice ale granulelor la diferite intervale de timp. S-a constatat că timpul de stabilizare descreşte cu viteza de alimentare. În cele mai multe cazuri, condiţiile de stare staţionară sînt îndeplinite după un timp de 2—3 ori mai lung decît durata medie de staţionare.

HAJDU, R. şi ORMOS, Z., Hung. J. Ind. Chem., **12**, nr. 3, 1984, p. 333—340.

T.S.

Sortarea cu site. Sortarea cu site este o operaţie fundamentală, de importanţă practică, a tehnologiei de fabricaţie; ea foloseşte mai ales pentru separarea solidelor disperse de granulaţii diferite. Din punct de vedere fizic, procesul este o suprapunere de segregare, difuziune şi trecere prin sită. Măsură pentru calitatea sitării sînt performanţa specifică a sitei şi rigurozitatea separării. În practică există trei obiective principale de sitare: sitarea protectivă cu granulaţie medie $D_m \ll$ diametrul ochiului w, cu urmărirea concomitentă a unei performanţe mai mari a sitei; sortarea cu $D_m \approx w$, cu urmărirea unei rigurozităţi mari de sitare; desprăfuire cu $D \gg w$, cu problema dezaglomerării. Pentru domeniul de granulaţie mare se poate calcula performanţa maximă de sitare; în domeniile de granulaţie medie şi granulaţie fină se pune problema menţinerii ochiurilor neastupate şi cea a dezaglomerării materialului. Pentru aceasta există o serie de tipuri de maşini de sitare, noi dezvoltări înregistrîndu-se mai ales în domeniul sitării fine. Un progres la sitarea umedă îl prezintă sitele din poliuretani.

SCHMIDT, P., Chem.-Ing.-Tech., **56**, nr. 12, dec. 1984, p. 897—907.

E.B.

Asupra condiţiilor de amestecare perfectă în reactoare-tanc cu agitare continuă. Una din principalele probleme legate de proiectarea reactoarelor-tanc cu agitare continuă este formularea unor modele matematic adecvate acestor reactoare şi a metodelor pentru calcularea lor. Determinarea condiţiilor în care se realizează nivelul dorit de omogenitate fizică în reactor se bazează pe cunoaşterea funcţiei distribuţiei duratelor de staţionare şi/sau a structurii curgerii fluidului. Scopul lucrării este de a determina posibilitatea de estimare, a priori, a condiţiilor în care are loc amestecarea perfectă. Experienţele au fost efectuate pe

un reactor-tanc cu agitare continuă, echipat cu turbină. Pe baza datelor experimentale s-au determinat condiţiile pentru care cu un număr minim de turaţii ale turbinei să aibă loc amestecarea ideală. Pentru interpretare s-au utilizat modele cu două circuite de circulaţie.

ELENKOV, D., PETROV, P., ş.a., Hung. J. Ind. Chem., 12, nr. 3, 1984, p. 297—306.

T.S.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Perfecţionarea schemei de spălare în contracurent a pulpelor policomponente cu nichel. A fost perfecţionată schema tehnologică de prelucrare hidrometalurgică a concentratelor pirotinice cu nichel, de următoarea compoziţie (%): 3,1—3,62 Ni; 0,96—1,28 Cu; 48,6—49,42 Fe; 28,3—29,36 S; 62,0—63,8 pirotină; 8,4—9,9 magnetit; 11,4—16,8 steril. Concentratul se supune la o leşiere oxidantă cu acid sulfuric în autoclave, urmată de separarea soluţiei care conţine sulfaţii metalici de fază solidă, prin decantare şi îngroşare. S-a elaborat o nouă schemă de spălare în contracurent a pulpei, în prezenţa unor adaosuri de floculanţi pe bază de poliacrilamidă. Prin introducerea unei cantităţi de 100 g floculant/t pulpă (calculată la materialul uscat), s-a obţinut o importantă îmbunătăţire a procesului, care a dus la mărirea productivităţii instalaţiei.

SIRKIS, A. L., LAPIN, A. J., MAKAROV, A. P. şi FILIPPOV, V. S., Tvet. Met., nr. 1, ian. 1985, p. 7—9.

G.G.

Prelucrarea complexă a minereurilor de aluminiu cu conţinut ridicat de silice prin procedee complexe. A fost elaborată o nouă schemă complexă de prelucrare a bauxitelor silicioase, în care dioxidul de siliciu se găseşte combinat sub formă de caolin. În principiu, procedeul se bazează pe introducerea în procesul de prelucrare a bauxitelor silicioase a soluţiilor alcaline, provenite din descompunerea prin autoclavizare a nefelinelor, în prezenţă de var, la un raport $CaO:SiO_2 = 1{,}05$ (procedeul Ponomarev—Sajin). Prelucrarea combinată a celor două tipuri de materii prime lărgeşte baza de materii prime pentru producerea aluminei, în condiţii mai economice decît prelucrarea separată a fiecărui minereu.

SAJIN, V. S. şi PAVLENKO, V. M., Tvet. Met., nr. 1, ian. 1985, p. 42—44.

G.G.

Studiul solubilităţii în sistemele formamidă-carbamidă-apă şi formamidă-amoniac-apă, în vederea obţinerii îngrăşămintelor azotoase lichide. În vederea obţinerii unor îngrăşăminte complexe lichide, uşor asimilabile de plante, s-au cercetat sistemele ternare $HCONH_2-CO(NH_2)_2-H_2O$ şi $HCONH_2-NH_3-H_2O$ în intervalul temperaturilor cuprins între $-56{,}5-(+70{,}0)°C$ şi $-72{,}5-0°C$. S-au determinat domeniile de cristalizare a gheţii, formamidei şi carbamidei. S-a stabilit că între componentele sistemelor nu se formează compuşi chimici. Din analiza diagramelor de solubilitate a rezultat posibilitatea producerii îngrăşămintelor azotoase lichide la temperaturi joase de cristalizare (între -50 şi $0°C$), cu un conţinut de azot cuprins între 24 şi 35°C şi cu proprietăţi fizico-chimice bune.

BEGLOV, B. M., JUGAI, M. R. şi TUHTAEV, S., J. Pricl. Him., 58, nr. 1, ian. 1985, p. 16—21.

G.G.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE. LACURI ŞI VOPSELE

Consideraţii energetice cu privire la dispersii de pigmenţi care conţin solvent şi liant, 1. Concepţia energetică generală şi interacţiunea pigment/solvent. La prepararea dispersiilor de pigmenţi care conţin solvent şi liant, însemnătate preponderentă au cele două procese: „dispersarea" şi „stabilizarea". Dispersarea cuprinde udarea aglomeratelor de pigment şi a agregatelor, desfacerea aglomeratelor şi udarea ulterioară a acestora. Deoarece lacurile şi vopselele de imprimerie sînt alcătuite dintr-o parte solidă, anume pigmentul, şi sistemul liant/solvent ca mediu înconjurător, proprietăţile dispersiilor depind de compunerea forţelor dintre componente. Premisă pentru sesizarea acestor forţe şi a energiilor aferente este caracterizarea adecvată a componentelor dispersiei, adică parametrizarea adecvată a suprafeţelor particulelor de pigment, a solventului înconjurător şi a polimerului dizolvat în dispersie, ele sînt interacţiuni între molecule şi pot fi forţe de atracţie şi forţe de respingere. Se explică metodele de măsurare şi parametrii cu privire la interacţiunile pigment/solvent, respectiv izoterma de adsorbţie şi căldura de adsorbţie, căldurile de umezire şi de imersie, unghiul de umezire şi tensiunea superficială. Sînt date corelaţii între valorile fizico-chimice măsurate şi comportarea coloid-chimică a dispersiilor de pigmenţi. Discuţiile se referă la dispersii neapoase de pigmenţi cu homopolimeri drept liant.

SCHRÖDER, J., Farbe Lack, 91, nr. 1, ian. 1985, p. 11—17.

E.B.

Concentraţii volumice de pigment supracritice. În timp ce relaţiile pigment-liant pînă la concentraţia volumică de pigment critică aparţin domeniilor „normale" ale formulării unor materiale de acoperire, domeniile aşa-numite supracritice ale pigmentării sînt legate de nesiguranţe apreciabile, deoarece aici lipsesc puncte de orientare. Criteriile în domeniile extreme ale concentraţiei volumice de pigment sînt deci altele decît pentru concentraţia volumică de pigment optimă sau concentraţia volumică de pigment critică, în special în ceea ce priveşte dozarea solventului. La pigmentarea peste concentraţia volumică de pigment critică se pot determina prin calcul două puncte marcante, desemnate drept „concentraţia volumică de pigment supracritică" şi „concentraţia volumică de pigment ultracritică". Ele au importanţă la anumite procese de dispersie, precum şi la formularea unor vopsele de fond, mase de şpăcluire şi vopsele mate de perete. Baza de calcul rezultă din „suprafaţa relativ umectabilă". Se conclude că problematica instabilităţii crescînde la creşterea concentraţiei volumice de pigment poate fi înlăturată dacă se evită să se lucreze în domeniul concentraţiei volumice de pigment ultracritice.

DITTRICH, K. D., Farbe Lack, 91, nr. 1, ian. 1985, p. 17—19.

E.B.

Uscare prin radiaţii UV şi de electroni — Procedee moderne de uscare la procese de imprimare şi lăcuire. La întărirea prin radiaţii, toate componentele liantului lichid sînt încorporate în peliculă. O reacţie chimică între lianţii răşinii (prepolimeri nesaturaţi) şi agenţii de diluare reactivi (monomeri), care se desfăşoară ca o reacţie de polimerizare radicalică, rapid şi fără încălzire prealabilă, permite acest mod de formare a peliculei şi de prelucrare a cernelurilor de imprimerie şi lacurilor cu, practic, 100% solide. La sistemele de liant care se întăresc prin radiaţii, polimerizarea poate fi iniţiată pe două căi: fie prin radiaţii UV (în care caz sînt necesari fotoiniţiatori şi sinergişti pentru polimerizare rapidă), fie prin radiaţii de electroni. Iniţierea polimerizării se face de către radicali. După procedeul de întărire, aceştia se formează fie din moleculele de iniţiator (întărire prin radiaţii UV), fie prin bombardarea de electroni a monomerilor (întărire prin radiaţii de electroni). Pentru aplicare se pot folosi metodele convenţionale; numai pentru întărire sînt necesare uscătoare speciale. Sînt indicate principalele avantaje şi dezavantaje ale uscării materialelor de acoperire cu ajutorul radiaţiilor.

FRIES, W., Farbe Lack, 91, ian. 1985, p. 19—21.

E.B.

PETROL. PETROCHIMIE

Folosirea în industrie a catalizatorilor zeolitici la procese petrochimice. Crizele de petrol din 1973 şi 1979, care au condus la creşteri vertiginoase de preţuri, au accelerat dezvoltarea unor noi procedee petrochimice şi catalizatori îmbunătăţiţi în vederea economisirii de materii prime şi de energie. În plus, discuţiile cu privire la poluarea mediului înconjurător au fost un imbold pentru

găsirea unor noi concepţii de procedee favorabile mediului înconjurător. O contribuţie esenţială o reprezintă folosirea zeoliţilor drept catalizatori în procese petrochimice. Zeoliţii sînt folosiţi în prelucrarea uleiurilor minerale şi în petrochimie la diferite procese, mai ales la procesele FCC („fluid catalytic crack"), de hidrocracare şi de desceruire. La acestea se adaugă în viitorul apropiat procesul MTG („Methanol-to-Gasoline") şi, probabil într-un viitor ceva mai îndepărtat, procesul de conversie a metanolului la olefine. În afară de aceste procedee, care conduc la un spectru larg de produse, mai pot fi realizate şi sinteze organice dirijate, catalizate acid, folosind catalizatori zeolitici. Au fost realizate pînă în prezent pe scară industrială alchilarea hidrocarburilor aromatice după procedeul Mobil-Badger şi obţinerea *p*-xilenului prin izomerizarea fracţiunilor de hidrocarburi aromatice C_8. Aceste procese sînt discutate pe larg în articol.

HÖLDERICH, W. şi GALLEI, E., Chem.-Ing.-Tech., 56, nr. 12, dec. 1984, p. 908—915.

E.B.

De la petrol la produse industriale şi substanţe biologic active. În lucrare se prezintă contribuţia petrolului în valoarea diferitelor produse industriale şi dinamica principalelor produse industriale în ultimii 20 de ani. Exemple pentru produse farmaceutice, agrochimice şi mase plastice ilustrează calea de transformare a petrolului în intermediari şi substanţe finite. Se arată că în stadiul actual de dezvoltare a produselor şi proceselor industriale, posibilităţi noi, interesante din punct de vedere economic, pot fi trasate numai pe calea cercetării progresive.

ERDOEL-ERGAZ, 100, nr. 12, dec. 1984, p. 417—421.

T.S.

COROZIUNE

Puterea de previziune şi posibilităţile de utilizare ale tehnicii de măsurare a impedanţei în studiul protecţiei contra coroziunii. Pornind de la caracteristicile fundamentale ale spectrelor de impedanţă-frecvenţă, determinate prin măsurători electro-chimice, şi de la evaluarea legată de sistem a acestor spectre pe baza unor circuite echivalente tipice, se demonstrează posibilităţile de utilizare a lor în studiul controlului coroziunii, şi anume: măsurători ale grosimii straturilor acoperitoare, caracterizarea porozităţii structurale a filmelor polimere, determinarea parametrilor critici de deformare pentru straturile acoperitoare ale serpentinelor metalice, detectarea modificărilor intervenite în şi pe straturile acoperitoare, determinarea vitezei de coroziune a substratului metalic în defectele acoperirilor protectoare organice.

REINHARD, G. şi RAMMELT, U., Korrosion, 15, nr. 4, 1984, p. 175—193.

A.W.

Obţinerea straturilor subţiri de sticlă şi ceramică din geluri. Pornind de la exemplul sistemului $SiO_2-Al_2O_3.MgO/TiO_2$, se dă o descriere a formării gelului organic, datorită reacţiilor de polimerizare şi printr-o dirijare a reacţiilor în etapele ulterioare ale procesului, în urma cărora are loc formarea de sticlă şi de ceramică de sticlă prin tratamente termice decurgînd la temperaturi inferioare punctului de topire a sticlei. Se indică domeniile de utilizare, cît şi avantajele şi dezavantajele metodei.

HÖLLAND, W. şi VOGEL, W., Korrosion, 15, nr. 4, 1984, p. 212—220.

A.W.

Procedee moderne, metalografice şi cu microscop electronic, pentru cercetarea straturilor anorganice, nemetalice. Avînd în vedere obiectivul finisării materialelor, printre altele, prin aplicarea unor acoperiri anorganice, nemetalice, cît şi diversitatea metodelor utilizabile şi a caracteristicilor straturilor realizate (structură, grosime, proprietăţi), se scoate în evidenţă necesitatea caracterizării acoperirilor, în vederea obţinerii rezultatelor optime şi a înţelegerii mecanismului de reacţie. Însemnătatea, microscopiei optice şi electronice pentru caracterizarea acoperirilor este scoasă în evidenţă prin referiri la diverse posibilităţi fizice şi de preparare.

NESTLER, C.G. şi SCHULTHEISS, P., Korrosion, 15, nr. 4, 1984, p. 194—

A.W.

Studii privind influenţa polifosfatului asupra comportării la coroziune a cuprului în apa de răcire. Deoarece conductele pentru apa de răcire din oţel carbon şi oţel galvanizat trebuie inhibate contra coroziunii cu fosfaţi este esenţial să se lămurească şi influenţa fosfatului asupra materialelor din cupru utilizate în instalaţii. S-a constatat că sarea Graham este neindicată pentru inhibarea coroziunii cuprului, iar polifosfatul favorizează coroziunea cuprului. Clorurile, manganul, azotaţii şi sulfaţii conţinuţi în apă măresc de asemenea viteza de coroziune, în timp ce conţinutul de dicarbonat şi temperaturile scăzute o micşorează.

LOYEN, D. VAN, Korrosion, 15, nr. 4, 1984, p. 205—211.

A.W.

APE REZIDUALE. POLUARE

Tratarea electrochimică a apelor reziduale rezultate la fabricarea ditionitului de sodiu. Fabricarea ditionitului de sodiu generează mari volume de ape reziduale, care sînt aproape saturate cu clorură de sodiu şi combinaţii ale sulfului cu grad de oxidare mai mic de şase. Aceşti coloizi, care sînt conţinuţi în apele reziduale, pot fi utilizaţi după o prelucrare corespunzătoare, ca materie primă pentru obţinerea fluosilicatului de sodiu. Lucrarea prezintă o metodă electrochimică de tratare a acestor ape reziduale. A fost proiectată o celulă electrochimică şi s-au determinat caracteristicile ei operaţionale. Ulterior, pe baza rezultatelor experimentale, s-a construit o instalaţie-pilot cu o capacitate de prelucare de 75 l/h.

MESZAROS, P., ORSZAG, I. ş.a., Hung. J. Ind. Chem., 12, nr. 2, 1984. p. 151—162 şi p. 163—171.

T.S,

Criterii de evaluare a impactului cu mediul ambiant al micropoluanţilor prezenţi în produsele de ardere. Produsele de reacţii chimice provenite de la cea mai mare parte din fenomene de ardere conţin urme de micropoluanţi, dintre care şi compuşi organici cloruraţi. Dintre aceşti compuşi, mai ales policlordibenzo-*para*-dioxine (PCDD, conţinînd 4—8 atomi de clor), policlordibenzofurani (PCDF, conţinînd 4—8 atomi de clor), policlorbifenili (PCB, conţinînd 2—10 atomi de clor), unii sînt foarte toxici, alţii nu au, practic, nici un efect. Cel mai nociv este 2,3,7,8-tetraclodibenzo-para-dioxina 2,3,7,8-TCDD). Evaluarea impactului cu mediul ambiant al acestor produse este un domeniu nou şi delicat. De ea depinde admisibilitatea unor importante procese industriale, admiterea de noi combustibili, folosirea unor călduri reziduale etc. Problema care trebuie rezolvată este corelarea cantităţii de micropoluanţi emisă de o sursă, cum este o mare centrală termoelectrică sau o

instalaţie de ardere a deşeurilor solide urbane, cu standarde de calitatea aerului. În cîteva ţări din Europa şi în S.U.A. au fost stabiliţi coeficienţi de securitate pentru micropoluanţi. Scara de valori a fost stabilită faţă de toxicitatea manifestată de 2,3,7,8-TCDD.

CASSITTO, L., Ind. Chim. Ital., **20**, nr. 10, oct. 1984, p. 82—84.

E.B.

Purificarea aerului poluat cu vapori de solvenţi. Lucrarea prezintă o metodă de purificare a aerului poluat cu vapori de benzen, 1,2-dicloretan şi hexan, prin absorbţie în soluţii 5% de beta-ciclo-dextrină. S-a studiat distribuţia la echilibru a benzenului, 1,2-dicloretanului şi *n*-hexanului între aer şi soluţia apoasă de ciclodextrină, în diverse condiţii de separare, în coloana cu talere perforate şi coloane cu umplutură. Parametrii caracteristici de transfer de componentă au fost determinaţi din datele experimentale. Pe baza rezultatelor obţinute a fost proiectată o instalaţie la scară industrială cu o capacitate de prelucrare de 200 m^3h^{-1}.

SZOKONYA, L., DALLAS, P. S., ş.a., Hung. J. Ind. Chem., **12**, nr. 2, 1984, p. 173—183.

T.S.

PROTECŢIA MUNCII

Măsuri de securitate la planificarea de instalaţii chimice. Planificarea, construirea şi funcţionarea unei instalaţii chimice sigure înseamnă luarea de măsuri necesare pentru protecţia persoanelor care lucrează cu ea şi în domeniul ei de influenţare. De asemenea trebuie luate măsuri pentru protejarea valorilor materiale ale instalaţiei şi protejarea mediului înconjurător. Aceste cerinţe conduc la sarcina de a garanta stabilitatea mecanică a instalaţiei şi a elimina eliberarea necontrolată a unor substanţe dăunătoare şi energii distrugătoare (explozii, incendii, zgomote) sau a le reduce cel puţin pînă la limite neperturbante. Soluţionarea unor asemenea probleme se face prin conceptul de securitate. În articol sînt prezentate cîteva consideraţii fundamentale de care trebuie să se ţină seamă la stabilirea unui concept de securitate complet şi echilibrat. Se mai demonstrează cum, în cazul unei mari instalaţii chimice, cu ajutorul consideraţiilor de securitate poate fi asigurat un nivel ridicat de securitate al instalaţiei încă în decursul proiectării acesteia.

TRÖSTER, E. Chem.-Ing.-Tech., **57**, nr. 1, ian. 1985, p. 15—19.

E.B.

DIVERSE

Utilizarea „inteligenţei artificiale" în chimie. 2. Găsirea substructurilor cu ajutorul calculatorului. Reprezentarea relaţiilor dintre structură şi proprietăţi cu ajutorul computerului are loc prin substructuri. Se operează prin intermediul aranjamentelor de numere, respectiv de semne sau al vectorilor, care reprezintă părţi de molecule constituţional sau structural. În conformitate cu scopul de utilizare actual, se disting următoarele tehnici de lucru ale formării şi recunoaşterii substructurilor: (a) construirea lineară cu ordonarea ierarhică pentru accesul rapid la bazele de date pentru cercetări; (b) formarea sinton, care, legată cu o recunoaştere de urmă inversă („backtrack"), este indicată şi pentru reprezentarea unor structuri complexe şi serveşte la fixarea centrelor de reacţie şi (c) descriptori de structură în formă de vectori pentru prelucrarea relaţiilor structură-acţiune, prin intermediul recunoaşterii configuraţiei („pattern recognition").

ADLER, B., EITNER, B. HERRMANN, A., şi SORKAU, E., Z. Chem., **24**, nr. 7, iul. 1984, p. 237—247.

A.W.

Contribuţii la evaluarea analizelor chimice cantitative — Eroare accidentală, eroare sistematică, eroare globală. Pornind de la neclarităţile de conţinut şi semantice, care există în legătura cu evaluarea siguranţei metodelor şi rezultatelor analitice, se fac propuneri privind utilizarea unitară a noţiunilor pentru determinarea şi interpretarea erorilor analitice. În special la evaluarea „analizelor de precizie" apare adesea necesitatea indicării unei erori globale, rezultate din suprapunerea erorii accidentale cu o eroare sistematică potenţială. Se prezintă posibilităţile determinării unui asemenea „interval de confidenţă globală".

EHRLICH, G., FRIEDRICH, K., KUCHARKOWSKI, R. şi STAHLBERG, R., Z. Chem., **24**, nr. 6, iul. 1984, p. 204—208.

A.W.

Conservarea emulsiilor cosmetice în practică. Conservarea emulsiilor cosmetice contra unei alterări microbiene a realizat mari progrese în ultimii 15 ani, cînd s-a impus respectarea igienei necesare producţiei în uzine. O regulă generală privind adaosul de conservanţi este aceea de a nu se folosi decît strictul necesar. Concentraţii prea ridicate de conservanţi solicită pielea celor care folosesc produsul cosmetic respectiv şi pot duce la o sensibilizare a ei. În domeniul de concentraţii propus, conservanţii nu au un efect germicid pe piele. Autorul respinge pretenţiile exagerate propagate în anii din urmă, mai ales în S.U.A. O acţiune germicidă prea ridicată a conservanţilor, recurgîndu-se la valori D (= valoarea de distrugere) a avut efecte negative, dată fiind toxicitatea mărită a acestor substanţe cu efect rapid. O asemenea acţiune rapidă nu este necesară în general la emulsiile cosmetice. Pentru protecţia lor sînt suficienţi conservanţii folosiţi pînă în prezent, în concentraţiile prevăzute. La soluţiile de bărbierit, o concentraţie corespunzătoare de alcool asigura „dezinfecţia rapidă a pielei" necesară. Cu titlu de exemplu se arată efectul germicid a cinci din conservanţii cel mai frecvent utilizaţi. Pentru controlul curent al producţiei, în privinţa conservanţilor utilizaţi se prezintă 2 teste simple, cel de difuziune prin agar-agar şi cel cu suspensie de germeni; aceste teste sînt explicate pe baza rezultatelor obţinute. În încheiere se reliefează din nou că, spre deosebire de substanţele active farmaceutice, conservanţii îndeplinesc doar funcţia unei substanţe auxiliare, care au menirea de a proteja produsul de o alterare, scutind utilizatorul de pagube posibile.

WALLHÄUSSER, K. H., Seifen-Ole-Fette-Wachse, **110**, (57), nr. 15, 27 sept. 1984, p. 441—446.

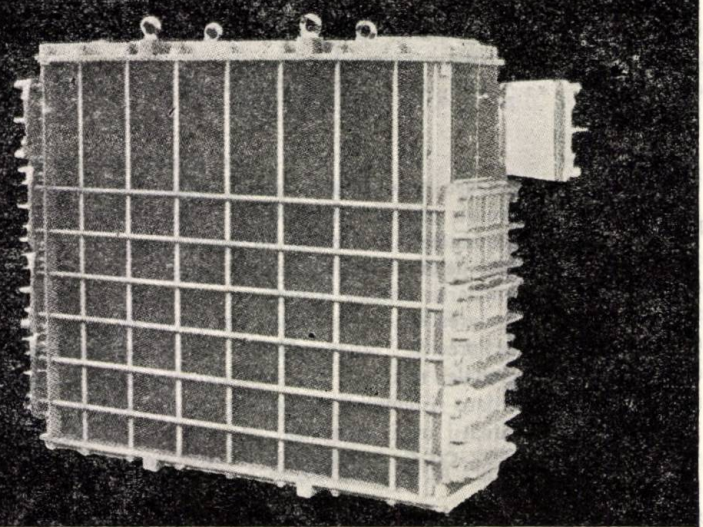
A.W.

Determinarea tensiunii de vapori la amfetaină, cocaină şi heroină. Măsurătorile de tensiune de vapori la amfetaină, cocaină şi heroină reprezintă o parte integrantă din eforturile continue de a acomoda o tehnică specifică şi senzitivă pentru detecţia acestor medicamente de abuz. S-a utilizat un sistem dinamic pentru a produce concentraţii controlate de amfetaină, cocaină şi heroină în faza gazoasă. S-a pus la punct o metodă bazată pe adsorbţie-desorbţie termică-cromatografie de gaze care permite măsurarea concentraţiei de vapori. Modul de lucru pe cromatograf de gaze este redat schematic şi sînt tabelate condiţiile de lucru pentru toate cazurile studiate.

LAWRENCE, A.H., ELIAS, L. şi AUTHLER-MARTIN, M., Can. J. Chem., **62**, nr. 10, oct. 1984, p. 1886—1888.

T.S.

KOROBON®



KOROBON® este un grafit electrotehnic ce nu poate lipsi din instalațiile cu o înaltă rezistență față de coroziune, pentru stăpînirea mediilor agresive în procesele de schimb de materie și de căldură din instalațiile :

industriei chimice ;

petrochimiei ;

industriei farmaceutice ;

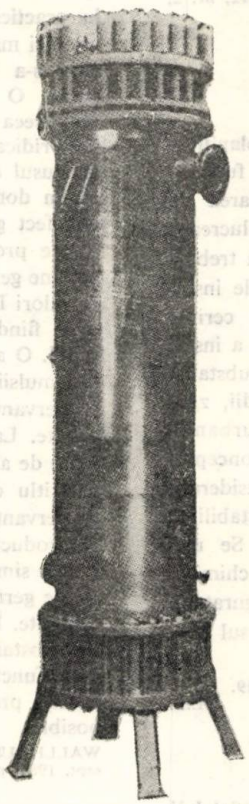
industriei sticlei și
industriei fibrelor sintetice.

KOROBON® —

sigur în exploatare, economic în funcționare.

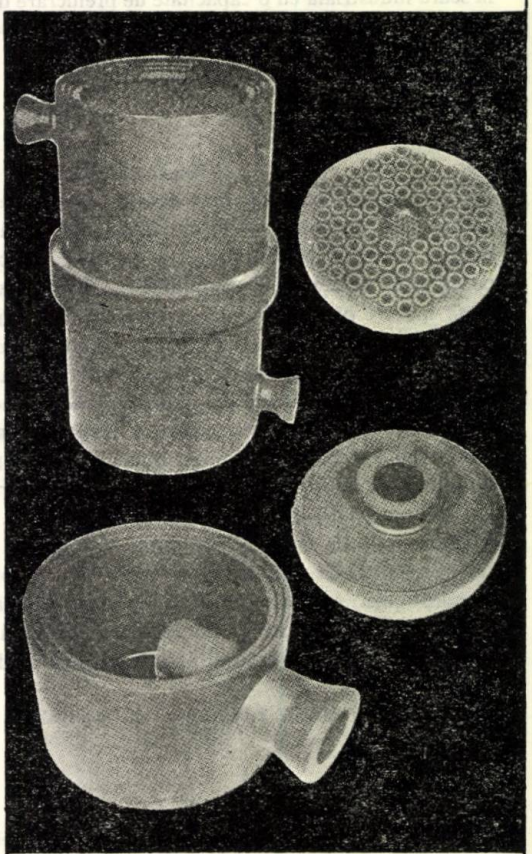
KOROBON-Schimbător de căldură cu manta de oțel

- se pretează în mod special pentru presiuni de lucru de 0,6 pînă la 1 MPa ;
- suprafața de schimb de căldură pînă la 80 m^2;
- admis cu certificat de recepție drept rezervor sub presiune ;
- folosit pentru încălzire, răcire, vaporizarea și condensarea mediilor corozive și amestecurilor de medii.



Din oferta noastră mai fac parte :

- schimbătoare de căldură cu plăci ;
- schimbător de căldură în bloc ;
- schimbător de căldură imersibil precum și
- construcții speciale pentru anumite domenii de exploatare.



KOROBON-părți constructive pentru coloane NW (⌀ nominal) 150 pînă la NW (ø nominal) 600

Părțile noastre constructive pentru coloane sînt standardizate după principiul elementelor tipizate.
Corespunzător scopului de folosire are loc o combinație completă de coloane pentru :

absorbție ;

distilare și

epurarea gazelor.

BITTERFELD

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

Deutsche Demokratische Republik

Exportator :

chemieanlagen EXPORT IMPORT

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
DDR — 1055 Berlin, Storkower Straße 120

(Urmare din nr. 4/1985)

Indicatori tehnico-economici '80

39. *CAUCIUCUL ETILENPROPILENIC*

b. Procedeul Montedison

Acest procedeu permite obținerea în proces continuu, a copolimerului etilenpropilenic și a terpolimerului etilenpropilendienic.

În acest proces, fie că se urmărește obținerea copolimerului etilenpropilenic, fie că se urmărește obținerea terpolimerului, monomerii împreună cu sistemul de catalizatori folosit și cu o mică cantitate de toluen, utilizat ca solvent, sînt introduși, în mod continuu, într-un reactor echipat cu un dispozitiv de amestecare.

Polimerizarea decurge în propilenă lichidă la temperaturi joase și la o presiune medie.

Temperatura și presiunea din reactor este controlată și menținută la parametrii constanți prin preluarea căldurii de polimerizare printr-o circulație exterioară a reactanților.

Monomerii evaporați din masa de reacție lichidă în timpul procesului de polimerizare sînt comprimați, condensați și recirculați în reactor.

Prin reglarea riguroasă a presiunii și a temperaturii se reglează și viteza de polimerizare, care condiționează calitatea polimerului rezultat.

Șlamul rezultat din procesul de polimerizare este evacuat continuu din reactor și, apoi, supus unei operații de stripare cu abur, pentru separarea monomerilor nereacționați și a solventului, care după separare și uscare, sînt recirculați în reactorul de polimerizare. Șlamul apos de polimer este separat de apă cu ajutorul unei site vibratoare și apoi uscat, extrus și balotat.

Procedeul descris permite obținerea unei game foarte largi de sortimente, în funcție de necesități, începînd cu sorturi cu greutate moleculară mare și foarte mare și terminînd cu cauciucurile spongioase sau foarte nesaturate.

Cauciucurile produse pot fi livrate și sub forma unor granule ușor de manipulat.

Consumurile specifice de materii prime și de utilități pe tona de cauciuc sînt următoarele:

Materii prime și utilități	Cauciuc etilenpropilenic	Terpolimer etilenpropilendienic
— etilenă și propilenă (și diene în cazul terpolimerilor), t	1.050	1,055
— catalizatori, chimicale, stabilizatori, $	23	38
— energie electrică, kWh	900	950
— abur, t	2,0	3,0
— apă de răcire, m³ (Δt = 6°C)	600	700
— gaze reziduale rezultate (în principal, etilena și propilena), kg	30	30

Procedeul descris este industrializat într-o instalație construită la Ferrara în Italia, cu o capacitate de producție de 50 000 t/an cauciuc etilenpropilenic și într-o instalație la Texas, S.U.A., cu o capacitate de producție de 23 000 t/an.

* Pentru celălalt procedeu vezi Rev. Chim. nr. 3 1983 p. 288

M.L.

84. *FORMALDEHIDA*

Procedeul Topsoe – Nippon Kasei

Acest procedeu permite obținerea în proces continuu a unei soluții apoase de formaldehidă sau a unui condensat de uree–formaldehidă, prin oxidarea metanolului.

Pentru obținerea formaldehidei, metanolul este vaporizat cu ajutorul unui schimbător de căldură încălzit cu abur, iar vaporii formați sînt amestecați cu aer și gaze reciclate, înainte de a fi introduși în reactorul de oxidare.

Reactorul de oxidare de tip fascicul tubular este umplut în spațiul tubular cu un catalizator denumit FK-2, alcătuit dintr-un amestec de oxizi de fier și de molibden și avînd ca promotor compuși de crom. Pentru a asigura o rezistență mecanică satisfăcătoare și o pierdere minimă de presiune a gazelor la trecerea prin stratul de catalizator, acesta este comprimat sub formă de inele.

Spațiul intertubular al reactorului este umplut cu ulei care preia căldura de reacție și o valorifică în exteriorul reactorului prin generarea de abur. Gazele rezultate din reactor, după ce sînt supuse unei răciri rapide, sînt introduse într-un scruber în care circulă în contra-curent cu apa sau cu o soluție de uree. Pentru obținerea unei soluții cît mai concentrate, curgerea lichidului de absorbție trebuie să fie lentă. Soluția rezultată este recirculată în absorber după ce este răcită cu ajutorul unui schimbător de căldură.

Gazele reziduale rămase de la absorbție sînt amestecate cu aer proaspăt și reintroduse în reactorul de oxidare.

În funcție de mediul de absorbție folosit (apa sau soluția de uree), pot rezulta următoarele produse:

— soluție de formaldehidă cu următorul conținut:

— formaldehidă, %	37–57
— metanol, %	0,5–1
— acid formic, %	0,03–0,04

— condensat de uree-metanol cu următoarea compoziție:

— formaldehidă, %	57
— uree, %	23
— metanol, %	0,6

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de soluție de formaldehidă de 37% sînt următoarele:

— metanol, t	0,429
— energie electrică, kWh	60
— apa de răcire m³ (Δt = 10°C),	40
— abur debitat, t	0,510

3. *ANHIDRIDA MALEICĂ**

f. Procedeul Sohio – UCB

Acest procedeu permite obținerea în proces continuu a anhidridei maleice prin oxidarea butanului cu ajutorul aerului.

Procedeul constă din oxidarea catalitică în fază gazoasă a butanului în amestec cu aerul, în prezența unui catalizator original pus la punct de către compania Sohio, care asigură un grad ridicat de conversie a butanului la anhidrida maleică la o singură trecere, așa încît nu apare necesitatea unei recirculări a gazelor de reacție.

Gazele rezultate din reactor sînt răcite sub temperatura de condensare a anhidridei maleice, dar peste cel de condensare al apei, așa încît cea mai mare parte din anhidrida maleică rezultată din reactor este condensată într-un condensator special conceput ca să nu necesite niciodată deschiderea acestuia pentru a fi spălat.

Anhidrida maleică rămasă în gaze este reținută prin spălarea acestora cu un curent de apă, cu formarea unei soluții de acid maleic brut.

* Pentru celelalte procedee vezi Rev. Chim. nr. 3, 1982, p. 311 și nr. 4, 1982, p. 415

Din această soluție, se recuperează în proces continuu anhidrida maleică, în modul următor: soluția de acid maleic brut este evaporată sub vid și apoi distilată și deshidratată termic fără adaosul vreunui solvent, într-un reactor special construit care să reducă la minim izomerizarea acidului maleic la acid fumaric, în timpul încălzirii.

Anhidrida maleică astfel recuperată este distilată în proces continuu sub vid, pentru obținerea anhidridei maleice pure.

Reactorul de oxidare folosit în acest procedeu la oxidarea butanului la anhidridă maleică este un reactor cu pat fluidizat care prezintă, în comparație cu reactorul convențional de oxidare un catalizator în pat fix, următoarele avantaje:

— o siguranță mărită în exploatare la o proporție mai mică de aer față de butan, care duce și la o reducere a consumurilor energetice provenite din comprimarea aerului;

— o exploatare mai simplă, un control mai ușor al temperaturii și cheltuieli mai reduse legate de introducerea și separarea catalizatorului din circuitul de gaze;

— o durată mai mare de utilizare a catalizatorului;

— eliminarea utilizării de săruri topite sau de fluide inflamabile pentru preluarea căldurii de reacție;

— o utilizare mai eficientă a energiei;

— investiții mai reduse;

— o durată mai scurtă la punerea în funcțiune a instalației.

Sistemul de recuperare și purificare a anhidridei maleice utilizat în acest procedeu prezintă, în comparație cu procedeele convenționale, după afirmațiile autorilor, următoarele avantaje:

— recuperarea și purificarea anhidridei maleice sînt procese continue;

— deshidratarea termică a acidului maleic la anhidridă decurge fără utilizarea de solvenți;

— sistemul descris asigură un randament optim de recuperare a anhidridei maleice;

— produsul recuperat rezultă la o puritate înaltă;

— sistemul descris prezintă un consum redus de abur și de alte utilități.

Randamentul la oxidarea butanului la anhidridă maleică este cantitativ. Acidul fumaric poate fi recuperat ca subprodus.

Procedeul descris constituie, de fapt, o comasare a două procedee distincte, și anume, a unui procedeu de oxidare a butanului în pat fluidizat pus la punct de către compania nord-americană Sohio și a unui procedeu de recuperare și purificare a anhidridei maleice pus la punct de către compania belgiană UCB.

În ceea ce privește oxidarea butanului în pat fluidizat (procedeul Sohio), aceasta a fost experimentată pe scară semiindustrială cu rezultatele menționate.

Procedeul de recuperare și purificare a anhidridei maleice (procedeul UCB) a fost aplicat pe scară industrială, atît la anhidrida maleică brută rezultată prin oxidarea benzenului, cît și la cea rezultată ca subprodus de la fabricarea anhidridei ftalice. Autorii procedeului menționează că pentru recuperare și purificare s-au acordat șase licențe, din care una pentru anhidridă maleică provenită prin oxidarea butanului.

85. *METACRILATUL DE METIL*

Procedeul Nippon Shokubai – Sumitomo

Acest procedeu permite obținerea în proces continuu a metacrilatului de metil, prin oxidarea cu aer a izobutilenei sau a alcoolului butilic terțiar la acid metacrilic, urmată de esterificarea acestuia cu metanol. Acidul metacrilic se produce prin oxidarea catalitică cu aer a izobutilenei sau a alcoolului butilic terțiar, cu randamente ridicate, într-un reactor multitubular cu catalizatorul în pat fix. Instalația necesită două reactoare montate în serie, rezultate din primul reactor fiind introduse în cel de-al doilea reactor fără izolarea prealabilă a metacroleinei ce se formează ca produs secundar. Din gazele rezultate de la cel de-al doilea reactor acidul metacrilic se recuperează, prin spălarea acestora cu apă, într-un scruber, cu formarea unei soluții apoase de acid metacrilic. Din gazele rămase, se recuperează metacroleina nereacționată, care este reciclată în cel de-al doilea reactor. Gazele rămase după această recuperare sînt incinerate catalitic, înainte de a fi evacuate în atmosferă, după recuperarea căldurii. O parte din acestea sînt folosite ca diluant în amestec cu aerul și cu izobutilena sau alcoolul butilic terțiar în primul reactor de oxidare.

Acidul metacrilic se extrage din soluția apoasă cu ajutorul unui solvent organic. După eliminarea parțială a solventului, acidul metacrilic este supus unui proces continuu de esterificare în fază lichidă cu ajutorul metanolului, în prezența unui catalizator. Metacrilatul de metil rezultat se separă și se purifică prin extracție și distilare.

Autorii procedeului descris susțin că acesta este mai eficient decît procedeele convenționale, prin intermediul acetoncianhidrinei. Catalizatorul folosit la oxidare este foarte stabil și are o durată de utilizare de peste doi ani. Conform unor estimări efectuate în yeni, în prețuri 1982, o instalație de metacrilat de metil (inclusiv de obținere a acidului metacrilic) cu o capacitate de producție de 40 000 t/an costă, la limita bateriei, 5 500 mil.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pe tona de metacrilat de metil sînt următoarele:

— izobutilenă, t	0,860
— metanol, t	0,340
— catalizatori și chimicale, yeni	18 000
— energie electrică, kWh	500
— apă de răcire, m³	300

Procedeul descris este aplicat în două instalații industriale, ambele construite în Japonia, și anume, una cu o capacitate de producție de 15 000 t/an metacrilat de metil pusă în funcțiune în urmă cu cîțiva ani iar a doua, ce se va pune în funcțiune în acest an va dispune de o capacitate de producție de 40 000 t/an.

(Continuare în nr. 6/1985)

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

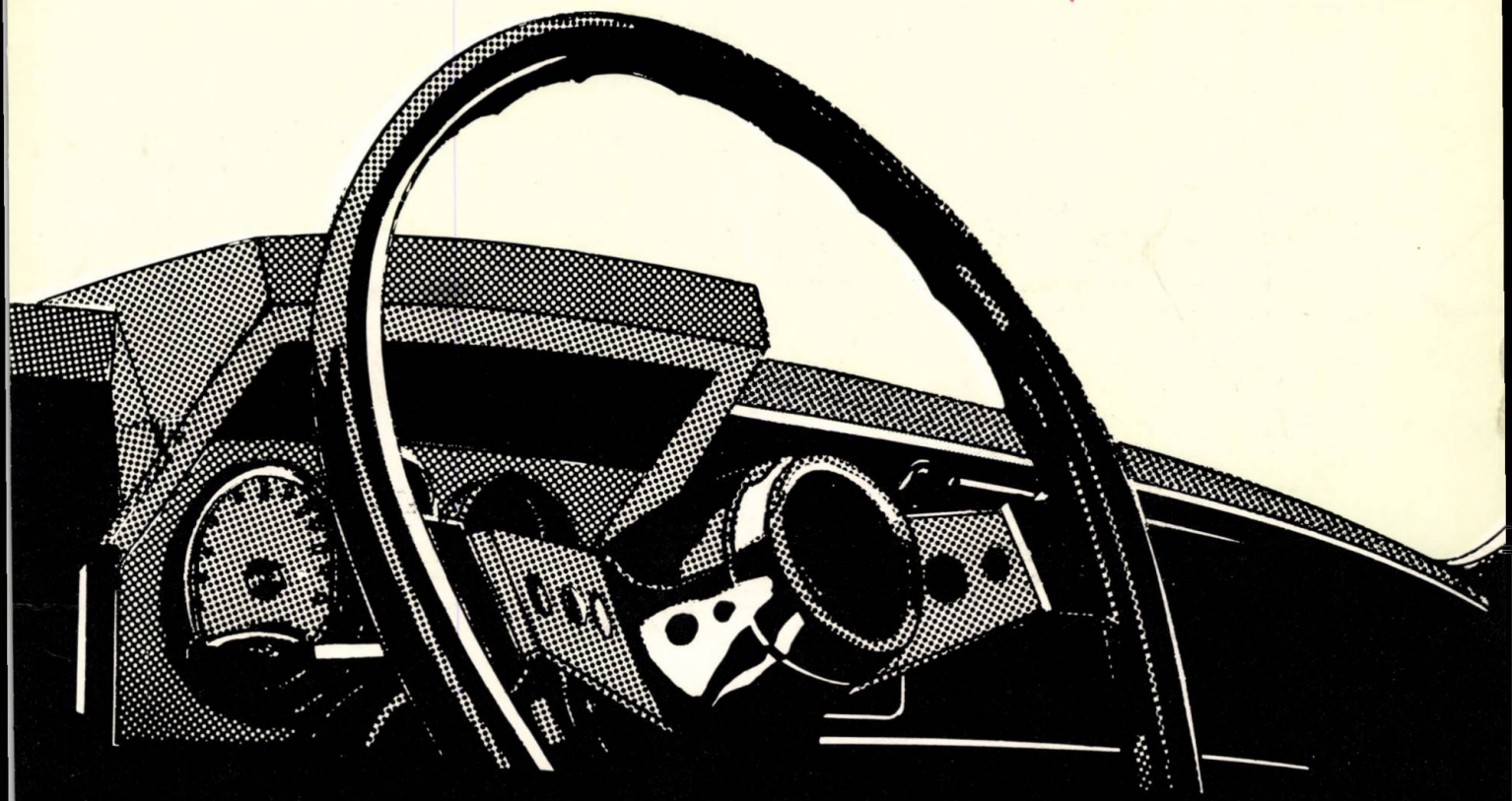
Redacția: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 București, CP 12–202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim-
Administrația: I.P.A.C. — București, str. Bosianu 27—29, sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80 int. 148; cont virament 30.14.6.03.01. B.N. R.S.R., filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sectorul export—import presă, P.O. Box 12–201, telex 10376–prsfir, București, Calea Griviței nr. 64–66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică" Calea Șerban Vodă nr. 133 – 135, București

Index 44304

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest — Romania

PRODUSE COSMETICE

LYS

- *Șampon*
- *Loțiune tonică*
- *Săpun superior de toaletă*

Produsele cosmetice din gama LYS, obținute pe bază de extract din planta «*Lisimahia numularia*», sînt destinate îngrijirii părului, avînd asupra acestuia o puternică acțiune revitalizantă
Folosirea acestor produse conferă părului luciu natural, suplețe, elasticitate

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
NIVEA, Brașov
Str. Karl Marx, nr. 49
Telefon 14 812 • Telex 61—213

Exportator:
CHIMIMPORTEXPORT
București
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iunie 1985
vol. 36 pag. 481—576
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (6) 481—576 (1985)

6

Vegyészet

R 1985 AUG 2 7

REFERÁLVA

PRODUSE COSMETICE

ACANTHA®

Produsele cosmetice din gama ACANTHA

- emulsie hidratantă
- cremă hidratantă de zi
- cremă nutritivă de noapte
- cremă de ochi
- şampon
- parfum de toaletă

valorifică APILARNILUL — extract biologic activ, liofilizant, obţinut din larve de trîntori şi din conţinutul nutritiv aflat în respectivele celule de fagur.

Utilizarea acestor produse asigură reglarea şi menţinerea echilibrului metabolic al epidermei, influenţînd circulaţia sîngelui la nivelul stratului germinator, menţinerea apei necesare în ţesuturile epidermei, grăbirea regenerării celulelor şi a proceselor de cheratinizare şi cicatrizare, conferind astfel elasticitatea, frînînd sau atenuînd formarea ridurilor.

Producător:

Întreprinderea de produse cosmetice
MIRAJ, Bucureşti
Str. Răsari nr. 5
Telefon 21 21 84 • Telex 10896

Exportator

CHIMIMPORTEXPORT, Bucureşti
Bd. Republicii nr. 10
Telefon 15 60 51
Telex 011184, 011697

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iunie 1985
vol. 36, pag. 481—576
Chem. Abs.:
RCBUAU 36 (6) 481—576 (1985)

6

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; RAUL MIHAIL; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA STANCIU (redactor)

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE și D. ZĂVOIANU
Condensarea 2-metilpropanalului cu ciclohexanone 485

F. URSEANU, N. TERCIU, A. LUCHIAN, C. DRĂGHICI și D. UDREA
Sinteza 4′-aminobenzanilidei și a unor coloranți derivați 490

L. BEU, I. FĂRCĂȘANU, J. RUSSU, D. BREAZU și G. BORA
Cercetări în domeniul sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii. I. Aplicarea planificării factoriale în optimizarea sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii 496 R

R. SCHWARTZ și A. JUHÁSZ
Sinteza lactonei acidului 3-(3β,17β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propanoic 500 Bc

L. ONICIU, F. CIOMOȘ și I. SILBERG
Electrosinteza adiponitrilului. II. Influența condițiilor experimentale asupra selectivității electrosintezei adiponitrilului 503 R

M. DINU
Rășini schimbătoare de ioni în soluții acide de cloruri concentrate 509

S. POPOIU, C. TOMA, G. KALMUȚCHI și A. DUCA
Investigarea compoziției și structurii sistemului Co—Mo/Al_2O_3 prin spectrometrie în infraroșu 515 Bc

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA și A. BOTEZATU
Oxid roșu de fier utilizat ca pigment 518 R FR

C. BELDIE, N. AELENEI, N. FOCA, A. ONU, G. NEMȚOI și N. ANTOHI
Complexarea Ni^{2+}, Zn^{2+} și Cu^{2+} cu 3,5′-diclor-2′-hidroxichalcona 523

Ș. UNGUREANU, C. PETRILĂ și R. Z. TUDOSE
Analiza generală de sensibilitate a schimbătoarelor de căldură tip recipient cu manta 527

B. POPESCU, A. SOCOLESCU și I. ILIUȚĂ
Efectul inhibitor de coroziune al amestecurilor de săruri cuaternare de amoniu 533 R

E. ROMAN și M. V. POPA
Coroziunea și inhibarea coroziunii oțelului carbon în ape de zăcământ 539

A. PAVEL
Capacitatea portantă a unui aparat de tip coloană cu denivelări ale marginilor, într-o sudură transversală mijlocie 543

A. ANGELESCU, M. IONESCU, I. PONORAN, L. M. BĂLOIU, V. DINCĂ și N. GUȘATU
Caracterizarea analitică a produselor industriale de tip esteri fosforici 549

SCURTE COMUNICĂRI

C. ZĂINESCU
Filtrenuce cu descărcare interioară 553

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI și M. GĂBURICI
Posibilități de utilizare a sitelor moleculare zeolitice la separarea unor cationi divalenți din soluții apoase și apă — solvent organic 554

M. FĂGĂRĂȘAN, E. FĂGĂRĂȘAN și I. OPREAN
Determinarea metaboliților nepolari ai trifluoperazinei prin spectrometrie de masă 556

Brevete 508, 522, 542 • Cronică 484, 548 • Din țările socialiste 566 • Documentare 567 • Noutăți pe meridiane 558 • Recenzii 489, 495, 499, 502, 538, 557

Coperta; Combinatul Petrochimic—Borzești. Vedere parțială

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Condensation of 2-methylpropanal with Cyclohexanones 485

F. URSEANU, N. TERCIU, A. LUCHIAN. C. DRĂGHICI, D. UDREA
Synthesis of 4′-aminobenzanylide and of Some Derived Dyestuffs 490

L. BEU, I. FĂRCĂŞANU, J. RUSSU, D. BREAZU, G. BORA
Researches in the Field of Synthesis of bis(6-methyl-5-hidroxy-4-hydroxymethyl-3-methylpiridin)disulphide. I. Application of Factorial Planning to the Optimization of the Synthesis of bis(6-methyl-5-hidroxy-4-hidroximethyl-3-methylpiridin)disulphide 496

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ
Synthesis of the Lactone of the 3-(3β,17β-dihidroxy-B-nor-androst-5-en-17α-il)propanoic Acid 500

L. ONICIU, F. CIOMOŞ I. SILBERG
Adiponitrile Electrosynthesis. II. Influence of Experimental Conditions on the Selectivity of Adiponitrile Electrosynthesis 503

M. DINU
Ions Exchanging Resins in Acid Solutions of Concentrated Chlorides 509

S. POPOIU, C. TOMA, [illegible] KALMUŢCHI, A. DUC
Determination of Composition and Structure o the Co—Mo/Al_2O_3 System by Infrared Spectrometry 515

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, A. BOTEZATU
Iron Red Oxide Used as Pigment 518

C. BELDIE, N. AELENEI, N. FOCA, A. ONU, G. NEMŢOI, N. ANTOHI
Complexation of Ni^{2+}, Zn^{2+} and Cu^{2+} with 3,5′-dichloro-2′-hidroxychalcone 523

Ş. UNGUREANU, C. PETRILĂ, R. Z. TUDOSE
General Analysis Sensibility of Heat Exchangers of Jacket Vessel Type 527

B. POPESCU, A. SOCOLESCU, I. ILIUŢĂ
Corrosion Inhibition by a Mixture of Quaternary Ammonia Salts 533

E. ROMAN, M. V. POPA
Corrosion and Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Reservoir Waters 539

A. PAVEL
Loading Capacity of a Column Type Apparatus with Edge Unleveling in a Cross Middle Welding 543

A. ANGELESCU, M. IONESCU, I. PONORAN, L. M. BĂLOIU, V. DINCĂ, N. GUŞATU
Analytical Characterization of Phosphoric Esters Type Industrial Products 549

BRIEF REPORTS

C. ZĂINESCU
Nutsch Filters with Inside Decharging 553

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, M. GĂBURICI
Possibilities of Using Zeolitic Type Sieves in the Separation of Some Divalent Cations from Aqueous Solutions and Water-Organic Solvent 554

M. FĂGĂRĂŞAN, E. FĂGĂRĂŞAN, I. OPREAN
Determination of Trifluoperazine Nonpolar Metabolites by Mass Spectrometry 556

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România
Cover: The Petrochemical Plant—Borzeşti. Partial View

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, О. КУЗА, Е. БЭРБУЛЕСКУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, Д. ЗЭВОЯНУ
Конденсация 2-метилпропанала с циклогексанонами 485

Ф. УРСЯНУ, Н. ТЕРЧУ, А. ЛУКЬЯН, К. ДРЭГИЧ, Д. УДРЯ
Синтез 4′-аминобензанилида и некоторых его производных красителей 490

Л. БЕУ, И. ФЭРКЭШАНУ, Ж. РУССУ, Д. БРЯЗУ, Г. БОРА
Исследования в области синтеза бис(6-метил-5-гидрокси-4-гидроксиметил-3-метил-пиридин)-дисульфида. I. Использование факториального планирования ири оптимизации синтеза бис(6-метил-5-гидрокси-4-гидроксиметил-3-метил-пиридин)-дисуль-фида 496

Р. ШВАРЦ, А. ЮХАС
Синтез лактона 3-(3β,17β-дигидрокси-В-нор-андрост-5-ен-17α-ил)пропановой кислоты 500

Л. ОНИЧУ, Ф. ЧОМОШ, И. ЗИЛЬБЕРГ
Электросинтез адипонитрила. II. Влияние экспериментальных условий на селективность электросинтеза адипонитрила 503

М. ДИНУ
Ионообменные смолы в кислых растворах концентрированных хлоридов 509

С. ПОПОЮ, К. ТОМА, ДЖ. КАЛЬМУЦКИ, А. ДУКА
Исследование состава и структуры системы Co-Mo/Al_2O_3 ири помощи инфракрасной спектрометрии 515

Р. КЭТУНЯНУ, К. БЕЖАН, Л. СТОЙКА, А. БОТЕЗАТУ
Красная окись железа, применяемая как пигмент 518

К. БЕЛЬДИЕ, Н. АЕЛЕНЕЙ, Н. ФОКА, А. ОНУ, Г. НЕМЦОЙ, Н. АНТОХИ
Изучение комплексования Ni^{2+}, Zn^{2+} и Cu^{2+} с 3,5′-, дихлор-2′-гидроксихалконом 523

Ш. УНГУРЯНУ, К. ПЕТРИЛЭ, Р. З. ТУДОСЕ
Общий анализ чувствительности теплообменников типа сосуда с рубашкой 527

Б. ПОПЕСКУ, А. СОКОЛЕСКУ, И. ИЛИУЦЭ
Ингибирующий коррозию эффект смесей четвертичных солей аммония 533

Е. РОМАН, М. В. ПОПА
Коррозия и ингибирование коррозии углеродистой стали в пластовых водах 539

А. ПАВЕЛ
Носящая способность аппарата типа колонны с денивеляцией ребер в серединном поперечном спае 543

А. АНДЖЕЛЕСКУ, М. ИОНЕСКУ, И. ПОНОРАН, Л. М. БЭЛОЮ, В. ДИНКЭ, Н. ГУШАТУ
Вклад в анализ промышленных проуктов типа фосфорных эфиров 549

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

К. ЗЭЙНЕСКУ
Нутч-фильтры с внутренней разгрузкой 553

А. БОЛЬД, А. ПОПА, М. КРУЧАНУ, Е. ПОПОВИЧ, М. ГЭБУРИЧ
Возможность ирименения цеолитных молекулярных сит для отделения некоторых двухвалентных катионов из водных растворов и смесей вода-органический растворитель 554

М. ФЭГЭРЭШАН, Е. ФЭГЭРЭШАН, И. ОПРЯН
Определение неполярных метаболитов трифторперазина с помощью масспектрометрии 556

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România
Подложка: Нефтехмический Ломбинат Борзешть. Частичный Вид

INHALT

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Kondensation des 2-Methyl-propanals mit Zyklohexanon 485

F. URSEANU, N. TERCIU, A. LUCHIAN. C. DRĂGHICI, D. UDREA
Synthese des 4′-Aminobenzanilids und einiger derivierter Farbstoffe 490

L. BEU, I. FĂRCĂȘANU, J. RUSSU, D. BREAZU, G. BORA
Untersuchungen auf dem Gebiet der Synthese des Bis(6-methyl-5-hydroxy-4-hydroxymethyl-3-methyl-pyridin)-disulfids. I. Anwendung der faktoriellen Planung zur Optimierung der Synthese des Bis(6-methyl-5-hydroxy-4-hydroxymethyl-3-methyl-pyridin)-disulfids 496

R. SCHWARTZ, A. JUHÁSZ
Synthese des Laktons der 3(3β,17β-Dihydroxy-B-nor-androst-5-en-17α-yl)propansäure 500

L. ONICIU, F. CIOMOȘ I. SILBERG
Elektrosynthese des Adiponitrils. II. Einfluss der Versuchsbedingungen auf die Selektivität der Elektrosynthese des Adiponitrils 503

M. DINU
Ionenaustauschharze in saueren konzentrierten Chloridlösungen 509

S. POPOIU, C. TOMA, G. KALMUȚCHI, A. DUCA
Untersuchung der Zusammensetzung und der Struktur des Co-Mo/Al_2O_3 — Systems durch Infrarotspektrometrie 515

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, A. BOTEZATU
Verwendung des roten Eisenoxyds als Pigment 518

C. BELDIE, N. AELENEI, N. FOCA, A. ONU, G. NEMȚOI, N. ANTOHI
Untersuchung der Komplexbildung des Ni^{2+}, Zn^{2+} und Cu^{2+} mit 3,5-Dichlor2′-hydroxy-chalkon 523

Ș. UNGUREANU, C. PETRILĂ, R. Z. TUDOSE
Allgemeine Empfindlichkeitsanalyse der Wärmetauscher vom Mantelbehälter-Typ 527

B. POPESCU, A. SOCOLESCU, I. ILIUȚĂ
Korrosionhemmende Wirkung der quaternären Ammoniumsalzgemische 533

E. ROMAN, M. V. POPA
Korrosion und Korrosionhemmung des Carbon-Stahls im Schichtwasser 539

A. PAVEL
Tragfähigkeit eines Apparates vom Säuletyp mit Ränderunebenheiten in einer mittleren queren Lötung 543

A. ANGELESCU, M. IONESCU, I. PONORAN, L. M. BĂLOIU, V. DINCĂ, N. GUȘATU
Beiträge zur analytischen Charakterisierung der industriellen Erzeugnisse vom Phosphorästher-Typ 549

KURZBERICHTE

C. ZĂINESCU
Nutschenfilter mit innerer Entladung 553

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, M. GĂBURICI
Verwendungsmöglichkeiten der zeolithischen Molekularsiebe zur Trennung der zweiwertigen Kationen aus wässerigen Lösungen und Wasser-organisches Lösungsmittel-Lösungen 554

M. FĂGĂRĂȘAN, E. FĂGĂRĂȘAN, I. OPREAN
Bestimmung der nichtpolaren Stoffwechselprodukte des Trifluoperasins durch Massespektrometrie 556

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an. Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, CP. 12—202, România
Titelbild: Das Petrochemische Kombinat – Borzești. Teilansicht.

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, O. CUZA, E. BĂRBULESCU, S. MOGA-GHEORGHE, D. ZĂVOIANU
Condensation du 2-méthylepropanal à cyclohexanone 485

F. URSEANU, N. TERCIU, A. LUCHIAN. C. DRĂGHICI, D. UDREA
Synthèse de la 4′-aminobenzanilide et de quelques colorants dérivés 490

L. BEU, I. FĂRCĂȘANU, J. RUSSU, D. BREAZU, G. BORA
Recherches au domaine de la synthèse de la bis(6-méthyle 5-hydroxy-4-hydroxyméthyle-3-méthylepyridine)-disulfure.I. Application de la planification factorielle dans l'optimisation de la synthèse de la bis(6-méthyle-5-hydroxy-4-hydroxyméthyle-3-méthylepyridine)-disulfure 496

R. SCHWARTZ, A. JUHÁZS
Synthèse de la lactone de l'acide 3-(3β,17β-dihydroxy-B-nor-androst-5-en-17α-il) propanoïque 500

L. ONICIU, F. CIOMOȘ I. SILBERG
Electrosynthèse de l'adiponitrille. II. Influence des conditions expérimentales sur la sélectivité de l'électrosynthèse de l'adiponitrile 503

M. DINU
Résines échangeuses d'ions en solutions acides de chlorures concentrés 509

S. POPOIU, C. TOMA, G. KALMUȚCHI, A. DUCA
Investigation de la composition et de la structure du système Co-Mo/Al_2O_3 par spectrométrie en infrarouge 515

R. CĂTUNEANU, C. BEJAN, L. STOICA, A. BOTEZATU
Oxyde rouge de fer, utilisé comme pigment 518

C. BELDIE, N. AELENEI, N. FOCA, A. ONU, G. NEMȚOI, N. ANTOHI
Formation des complexes de Ni^{2+}, Zn^{2+}, et Cu^{2+} 3,5-dichlore-2-hydroxychalcone 523

Ș. UNGUREANU, C. PETRILĂ, R. Z. TUDOSE
Analyse générale de sensibilité des échangeuses de chaleur type récipient à manteau 527

B. POPESCU, A. SOCOLESCU, I. ILIUȚĂ
Effet inhibiteur de corrosion des mélanges de sels quaternaires d'ammonium 533

E. ROMAN, M. V. POPA
Corrosion et inhibition de la corrosion de l'acier carbone dans les eaux de gisement 539

A. PAVEL
Capacité portante d'un appareil de type colonne à dénivellations des marges dans une soudure transversale moyenne 543

A. ANGELESCU, M. IONESCU, I. PONORAN, L. M. BĂLOIU, V. DINCĂ, N. GUȘATU
Caractérisation analytique des produits industriels de type esthers phosphoriques 549

BRÈVES COMMUNICATIONS

C. ZĂINESCU
Filtres à vide à décharge intérieur 553

A. BOLD, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, M. GĂBURICI
Possibilités d'utilisation des tamis moléculaires zéolythiques dans la séparation de quelques cations bivalents des solutions aqueuses et eau-solvent organique 554

M. FĂGĂRĂȘAN, E. FĂGĂRĂȘAN, I. OPREAN
Détermination des métabolites nonpolaires de la trifluopérazine par spectrométrie de masse 555

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România.
Couverture: Combinat pétrochimique – Borzești. Vue partielle

cronică

Chimia analitică şi controlul de calitate

În zilele de 16 şi 17 mai 1985 a avut loc la Cîmpulung-Muscel cea de-a V-a Consfătuire pe ţară „Chimia analitică şi controlul de calitate". Această manifestare a fost organizată de Comisia de chimie analitică, din cadrul Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, în colaborare cu Consiliul Judeţean al Sindicatelor Argeş, cu sprijinul Comitetului Orăşenesc de Partid şi al Combinatului de Fibre Sintetice, Cîmpulung-Muscel.

În şedinţa de deschidere a consfătuirii, au luat cuvîntul tov. Gheorghe Oancea, prim-secretar al Comitetului Orăşenesc de Partid Cîmpulung-Muscel, care a prezentat realizările şi preocupările oamenilor muncii din industria oraşului pe linia înfăptuirii unor condiţii de viaţă calitativ superioare, şi tov. dr. chim. Paul Gheorghe Zugrăvescu, inspector general în Ministerul Industriei Chimice, care a subliniat aportul pe care trebuie să-l aducă această consfătuire în activitatea de îmbunătăţire continuă a controlului de calitate în procesul atît de diversificat al fabricării produselor chimice.

Lucrările Consfătuirii au fost deschise prin susţinerea unor conferinţe plenare cu subiecte de mare actualitate. Astfel, conf. dr. chim. E. Cordoş, de la Universitatea din Cluj-Napoca, a prezentat elemente moderne de electronică şi tehnică de calcul în analiza chimică automată, dr. chim. D. N. Tudor, de la Întreprinderea de Cercetare şi Producţie Materiale Semiconductoare-Bucureşti, s-a referit la analiza materialelor de înaltă puritate, dr. chim. C. Manoliu, de la I.C.I.T.P.R.-Ploieşti, a tratat despre evoluţia şi analiza urmelor, prof. dr. doc. chim. Ladislau Kekedy, de la Universitatea din Cluj-Napoca, a vorbit despre analiza prin injecţie în flux şi prof. dr. doc. chim. G. E. Baiulescu, de la Institutul Politehnic-Bucureşti, a prezentat tendinţe actuale în chimia analitică.

În continuare, lucrările consfătuirii s-au desfăşurat în cadrul a două secţii:

Secţia I „Metode electrometrice şi spectrometrice de analiză".

Secţia a II-a „Metode de separare şi diverse alte metode de analiză".

Secţia I a inclus lucrări referitoare la problema folosirii senzorilor în chimia analitică de la microproducţie la extinderea acestor instrumente în determinări curente, incluzîndu-se, de asemenea, noi metode şi dispozitive constructive. Se remarcă în acest sens contribuţia specialiştilor de la Institutul de Chimie — Cluj-Napoca, colectivul condus de dr. chim. E. Hopîrtean, şi de la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice-Bucureşti, colectiv dr. chim. V. V. Coşofreţ.

Din lucrările prezentate, trebuie amintite realizările deosebite în obţinerea sticlelor H^+ — sensibile, electrozi pentru temperaturi coborîte, controlul substanţelor active din preparate farmaceutice, electrozi cu membrană selectivă pentru determinări de anioni şi cationi.

O altă serie de lucrări, incluse, de asemenea, în cadrul larg al primei secţii, s-au referit la metode electrochimice, în special metode voltametrice, incluzînd polarografia şi dispozitivele cu electrozi solizi (I. Tănase, I. Ioneci, Institutul Politehnic-Bucureşti, I. Vartires, N. D. Totir, C. Luca, ICECHIM-Bucureşti, Centrul de Chimie Fizică). O extindere mai mare au avut-o, însă, în acest cadru, metodele spectroscopice aplicate la analize de urme în substanţele ultrapure şi analize ale elementelor rare (P. Dumitrescu, V. Dumitriu, C. Capotă, I. Florescu şi V. Protopopescu, I.A.M.N.-Bucureşti).

Secţia a II-a a cuprins metodele de separare şi o serie de alte metode de interes în chimia analitică aplicată. Ponderea principală în cadrul acestei secţii au avut-o diferitele variante ale metodei cromatografice, în special cromatografia de gaze. În acest domeniu au fost prezentate lucrări aplicate la sisteme variate, cu referire la caracterizarea de substanţe organice, ape, sisteme biologice. S-au tratat şi probleme referitoare la fazele staţionare (V. Ilie, M. Oprea, T. Maxim, M. Radu, ICECHIM-Bucureşti, G. Duca, I.C.P.M.N.-Baia Mare). Un grup extins de lucrări s-au referit la folosirea cromatografiei în strat subţire, utilizată în sisteme diverse: gradul de reticulare în polimeri, separarea unor componenţi individuali aparţinînd unor clase de substanţe: zaharuri, insecticide organofosforice, etc. (C. Boborodea, M. Toader, M. Boborodea, M. Ilie, ICECHIM-C.C.M.P.-Secţia Piteşti, L. Olenic, C. Măruţoiu, M. Bădescu, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca, C. Sîrbu, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca).

S-au mai prezentat în această secţiune metode referitoare la determinarea de impurităţi, elemente rare şi componenţi din apele reziduale (I. Costov, A. Lăzărescu, L. Cruceru, A. Manolescu, I.C.P.E.A.R.-Bucureşti). Tot în cadrul secţiei a II-a s-au mai susţinut lucrări referitoare la aplicaţii ale spectrometriei Auger la studiul cineticii de cristalizare (N. Duşoiu, I.C.P.E.A.R.—Bucureşti, M. Cruceanu şi A. Vasile, Institutul Politehnic-Bucureşti) şi la determinarea contaminării suprafeţelor (I. Ioniţă, Întreprinderea de Cercetare şi Producţie Materiale Semiconductoare-Bucureşti). Metode chimice clasice de separare prin concentrare şi extracţie au fost aplicate în determinarea uraniului, elementelor rare etc. (P. Dumitrescu, I.A.M.N.-Bucureşti, R. Dumitrescu, I.F.I.N.-Bucureşti şi F. Bunuş, C.I.C.Ch.-Craiova). Alte metode, ca: studii termice, spectroscopia de RMN, activarea cu neutroni, au găsit, de asemenea, aplicaţii în probleme analitice, cum sînt: substanţele aditive, substanţele cu acţiune psihotropă, elementele rare sau alte elemente cu proprietăţi înrudite etc. (A. Vasilescu, I.F.I.N.-Bucureşti, R. Furnică şi V. Tamaş, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti).

Această consfătuire a oferit posibilitatea realizării unui schimb larg de experienţă între specialişti şi a făcut posibilă, totodată, informarea acestora asupra preocupărilor, realizărilor recente, noutăţilor şi tendinţelor existente în diverse domenii ale chimiei analitice şi ale controlului de calitate.

NELIA MIHĂILĂ

NICOLAE BĂRBULESCU
OLGA CUZA
EMILIA BĂRBULESCU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
DINU ZĂVOIANU

Condensarea 2-metilpropanalului cu ciclohexanone

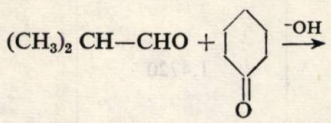
C.Z.: 547.284.3: 66.095.3

Condensarea 2-metilpropanalului cu ciclohexanona, 4-metilciclohexanona şi, respectiv, 6-metilciclohexanona în raport 1:4, în soluţie metanolică de NaOH 1N conduce în fiecare caz la un amestec în care produsul principal este format din doi izomeri: cis- şi trans-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanone. Prezenţa celor doi izomeri geometrici a fost pusă în evidenţă prin cromatografie de gaze şi spectroscopie RMN. S-a presupus că trans-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona se găseşte în conformaţie S-cis neplanară.

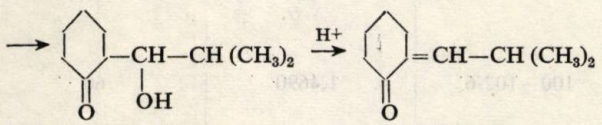
The condensation of 2-methyl-propanal with cyclohexanone, 4-methyl-cyclohexanone, and 6-methyl-cyclohexanone, respectively, in ratio 1:4, in a methanolic solution of sodium hydroxide 1N gives in each case a mixture in which the principal product is formed by two isomers: cis- and trans-2-(2-methyl-propyliden)-cyclohexanones. The presence of these isomers was demonstrated by gas cromatography and NMR. For trans-2-(2-methyl-propyliden)-cyclohexanone was supposed S-cisnonplanar conformation.

Конденсация 2-метил-пропанола с циклогексаноном, 4-метилциклогексаноном и, соответственно, 6-метилциклогексаноном в соотношении 1:4, в метанольном растворе NaOH 1H приводит в каждом случае к смеси в которой главный продукт состоит из двух изомеров цис- и транс-2-(2-метил-пропилиден)-циклогексанонов. Присутствие двух геометрических изомеров было выявлено с помощью газхроматографии и спектроскопии ЯМР. Предполагается, что транс-2-(2-метил-пропилиден)-циклогексанон находится в непланарной S-цис конформации.

Prin condensarea 2-metilpropanalului (I) cu ciclohexanona (II), în mediu alcalin, se formează 2-(1-hidroxi-2-metilpropil)-ciclohexanona (III), care prin deshidratare în prezenţă de acid oxalic [1] sau de acid fosforic [2] conduce la 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona (IV).

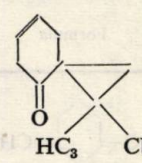


(I) (II)



(III) (IV)

Lee-Ruff şi Kazanie [2], lucrînd cu hidroxid de sodiu 1,5% şi folosind ca deshidratant acid fosforic, consideră că cetona α,β-nesaturată (IV) se obţine sub forma izomerului *trans* identic cu cel obţinut de ei prin descompunerea termică, la 200°C, a ciclopropilciclohexanonei (V) [3].

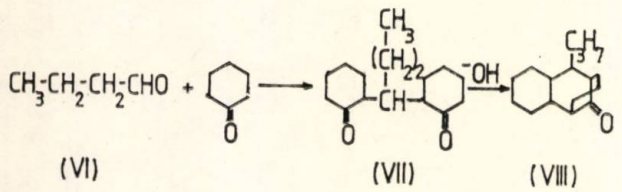


(V)

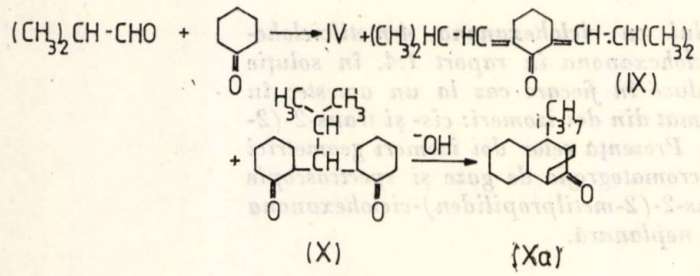
Studiind comparativ condensarea dicetonică a ciclohexanonei cu aldehidele izomere, butanal şi 2-metilpropanal, Bărbulescu [4] a arătat că, în timp ce, în condiţiile condensării dicetonice (raport molar aldehidă-ciclohexanonă 1:4, încălzire la reflux în prezenţă de etoxid de sodiu 1N), aldehida butirică (VI) conduce la δ-dicetona (VII), care se ciclizează în cetolul corespunzător (VIII), condensarea cu aldehida 2-metilpropanoică conduce, în special, la cetona α,β-nesaturată (IV), cu un randament de 41% şi la 2,6-bis(2-metilpropiliden)-ciclohexanona (IX); dicetona corespunzătoare (X) se obţine cu un randament foarte mic, şi trece, în mediu de etoxid de sodiu, în cetolul izomer (X a) [4].

Prof. dr. doc. NICOLAE BĂRBULESCU, dr. chim. OLGA CUZA şi conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. EMILIA BĂRBULESCU şi dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, Institutul de Cercetări pentru Pesticide—Bucureşti.

În această lucrare s-a continuat studiul reacției de condensare dicetonică a ciclohexanonelor cu 2-metilpropanalul, în scopul de a dovedi prin metode chimice și spectrale, structura produșilor de reacție și de a explica comportarea aldehidei în această reacție.



(VI) (VII) (VIII)

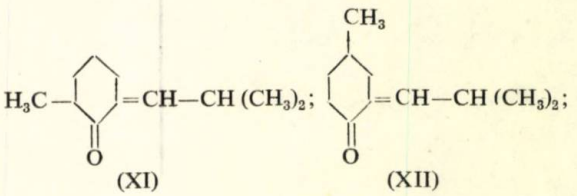


(X) (Xa)

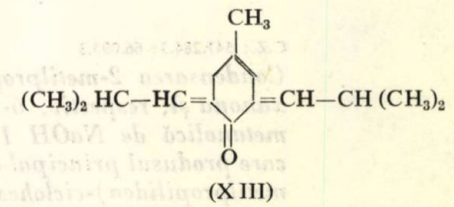
Condensarea 2-metilpropanalului cu ciclohexanona s-a efectuat în raport molar 1:4 prin adăugarea aldehidei, timp de 4 h, sub agitare peste amestecul încălzit la reflux de ciclohexanonă și soluție metanolică 1N de hidroxid de sodiu.

Reacția de condensare dicetonică a 2-metilpropanalului cu ciclohexanona a fost extinsă și asupra unor ciclohexanone substituite.

Utilizînd aceeași metodă, s-au sintetizat 2-(2-metilpropiliden)-6-metilciclohexanona (XI) și 2-(2-metilpropiliden)-4-metilciclohexanona (XII), prin condensarea 2-metilpropanalului cu 2-metil- și, respectiv 4-metilciclohexanona. Cetonele α,β-nesaturate (XI) și (XII) s-au obținut ca produse principale. În cazul condensării aldehidei izobutirice cu 4-metilciclohexanona din reziduul rămas după distilarea 2-(2-metilpropiliden)-4-metilciclohexanonei, s-a separat 2,6-di-izobutiliden-4-metilciclohexanona (XIII):



(XI) (XII)

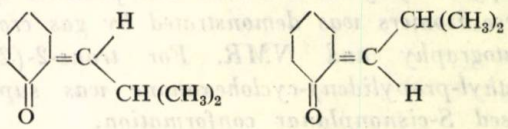


(XIII)

Constantele fizice ale 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonelor substituite (XI)—(XIII) sînt prezentate în tabelul 1.

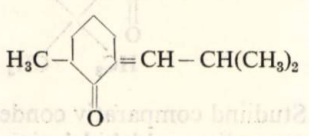
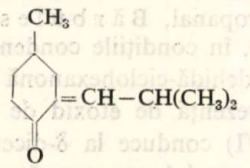
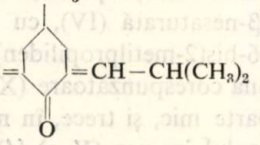
Studiul produșilor de condensare a 2-metilpropanalului cu ciclohexanone s-a realizat prin cromatografie de gaze, spectroscopie în IR și RMN.

Cromatografia de gaze a 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei, realizată pe coloană cu silicon 17% OV 17, la 190°C, a pus în evidență doi produși cu timpi de retenție foarte apropiați. Deoarece prin ozonoliză s-a stabilit că dubla legătură se găsește în poziția α,β exociclică, singurii izomeri posibili sînt izomerii geometrici *cis* și *trans*, respectiv (IV a) și (IV b):

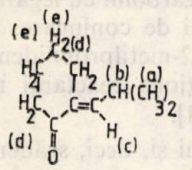
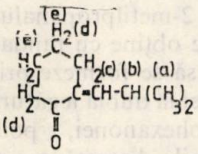
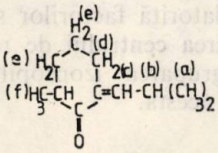
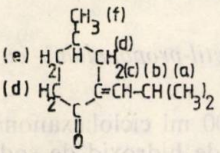
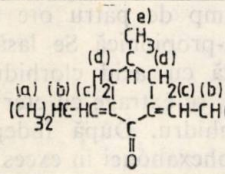


(IV-a) (IV-b)

Tabelul 1

Compusul	Formula	Temperatura de fierbere, °C/mmHg	Indice de refracție n_D^{20}	Randament, %
XI		95—97/5	1,4720	57
XII		100—102/6	1,4690	60
XIII		132—134/6	1,4980	30

Tabelul 2

Compusul	Formula	Deplasarea chimică (δ), p.p.m.					
		H_a	H_b	H_c	H_d	H_e	H_f
IV b		0,97 d	2,15—2,5 m	6,28 dt	2,15—2,5 m	1,5—1,7 m	
IV a+b		0,97 d	2,15—2,5 m	6,25; 5,2 dt	2,15—2,5 m	1,5—1,7 m	
XI		1 d	2,2—2,5 m	6,3; 5,3 dt	2,2—2,5 m	1,5—1,7 m	1,1 d
XII		1 d	2,2—2,5 m	6,3; 5,3 dt	2,2—2,5 m	1,5—1,7 m	1,1 d
XIII		1 d	2,1—2,6 m	6,55; 5,4 dt	2,1—2,6 m	1,1 d	

Din măsurarea ariei picurilor cromatogramei s-a constatat că aceşti izomeri se obţin în proporţie de 2:3.

Datele de rezonanţă magnetică nucleară confirmă prezenţa celor doi izomeri geometrici ai 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei. În spectrul RMN al cetonei α,β-nesaturate (IV) obţinute prin condensare dicetonică, protonul vinilic apare la două valori ale cîmpului: la $\delta = 6{,}25$ p.p.m. semnal atribuit protonului etilenic aflat în *cis* faţă de gruparea carbonil şi la $\delta = 5{,}2$ p.p.m., p.p.m., atribuit protonului din *trans* faţă de gruparea carbonil, deci protonului vinilic din izomerul *cis*. Diferenţa de deplasare chimică între cei doi protoni este de 1,05 p.p.m.

Semnalele apar su bformă de dublete de triplete cu constante de cuplaj $J = 8$Hz pentru cuplajul cu protonul grupării izopropil şi $J = 2$Hz corespunzător cuplajului alilic.

Restul spectrului RMN al 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei, (tabelul 2) mai prezintă următoarele semnale: la $\delta = 0{,}97$ p.p.m., semnal atribuit protonilor grupărilor metil, semnal scindat datorită vecinătăţii protonului alilic din gruparea izopropil cu $J = 6$Hz; două multiplete largi, la 1,5—1,7 şi 2,15—2,5 p.p.m., datorate protonilor ciclului hexanic şi respectiv, protonilor alilici ai compusului.

Cromatografia de gaze a produsului obţinut prin condensarea 2-metilpropanalului cu ciclohexanona utilizînd un raport molar 1:1 aldehidă/cetonă şi în prezenţă de soluţie apoasă de hidroxid de potasiu 1,5%, la 0°C, a pus în evidenţă un singur compus, iar spectrul RMN prezintă un singur semnal pentru protonul vinilic la $\delta = 6{,}28$ p.p.m. Prin compararea semnalelor RMN date pentru această cetonă cu cele obţinute de autorii acestui studiu pentru amestecul de *cis*- şi *trans*-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă, se poate susţine că prin această metodă s-a obţinut numai izomerul *trans*.

Pentru acest izomer s-a efectuat un studiu de rezonanţă magnetică de deplasare de solvent [6—11].

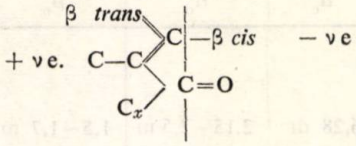
În cazul în care drept solvent de referinţă se utilizează tetraclorura de carbon, iar drept solvent de complexare benzen, deplasarea de solvent Δ pentru un proton dat este definită prin:

$$\Delta_{C_6H_6-CCl_4} = \delta_{C_6H_6} - \delta_{CCl_4}$$

Astfel, o deplasare chimică pozitivă corespunde unei ecranări a protonului de către ciclul benzenic [6].

La cetonele α,β-nesaturate, toţi protonii aflaţi în spatele planului care trece prin atomul de carbon din gruparea carbonil, perpendicular pe dubla legătură, suferă o ecranare care creşte cu distanţa faţă de plan şi, în consecinţă, protonii aflaţi în aceeaşi parte

cu oxigenul sînt dezecranaţi faţă de deplasările lor chimice în soluţii de tetraclorură de carbon [7—9]:



S-a studiat comparativ spectrul RMN al *trans*-2-(2-metil-propiliden)-ciclohexanonei efectuat în tetraclorură de carbon cu cel realizat în benzen şi s-au găsit următoarele deplasări de solvent:

$$\Delta\,\beta\ trans\text{-solvent} = +0{,}3;$$

$$\Delta\,\beta\ cis\text{-solvent} = -0{,}21.$$

Comparînd aceste deplasări de solvent cu datele din literatură referitoare la deplasările de solvent pentru cetone α,β-nesaturate similare, a căror structură a fost stabilită prin alte metode (2-izopropiliden-5-metilciclohexanona [10], metilenciclohexanona [11]) şi ţinînd cont de volumul mare al grupării 2-metilpropiliden, s-a presupus că *trans*-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona se găseşte în conformaţie S-*cis*-neplanară.

Spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ale 2-(2-metilpropiliden)-4-metilciclohexanonei (XII) şi 2-(2-metilpropiliden)-6-metilciclohexanonei (XI) (tabelul 2) prezintă, în plus faţă de spectrul cetonei (IV), semnalele protonilor radicalului metil din poziţia 4 şi, respectiv, 6. În cazul grupării metil din poziţia 4 şi 6, semnalul apare suprapus peste cel al grupărilor metil din gruparea izopropil.

Alura spectrului 2,6-diizobutilidenciclohexanonei (IX) este asemănătoare cu cea a 2-izobutilidenciclohexanonei (IV). Cele două spectre diferă prin intensităţile semnalelor.

Cetonele α,β-nesaturate (IX, XI, XII, XIII) au spectre în IR aproape identice. Benzile caracteristice sînt cele datorate vibraţiei de valenţă a legăturii C = O care apare la 1 690—1 695 cm^{-1}, domeniu caracteristic cetonelor α,β-nesaturate şi ale legăturii C = C de la 1 620—1 630 cm^{-1}. Valorile observate şi diferenţa dintre frecvenţa ν C = O şi ν C = C de 60—70 cm^{-1} sînt în concordanţă cu conformaţia S-*cis* a acestor cetone.

Pentru ciclohexanonele disubstituite (IX) şi (XIII), raportul intensităţii benzii carbonil pe intensitatea benzii legăturii etilenice este mai mic decît în ciclohexanonele monosubstituite (IV, XI, XII). Pentru compuşii studiaţi este interesant de menţionat prezenţa în spectru a benzilor caracteristice grupării izopropil: ν C — C de la 1 170 cm^{-1} şi ν CH_3 de la 1 370 cm^{-1}. În spectru sînt, de asemenea, prezente benzile inelului ciclohexanic: ν CH_2 la 1 456 cm^{-1} şi vibraţiile simetrice şi antisimetrice ale metilenului, la 2 859 cm^{-1} şi, respectiv, la 2 930 cm^{-1}.

Ţinînd cont de datele furnizate de metodele fizice menţionate, se poate considera că, prin condensarea dicetonică a 2-metilpropanalului cu ciclohexanone, se obţine, în principal, 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona corespunzătoare, sub forma unui amestec de izomeri geometrici.

Pentru 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona se propune o conformaţie S-*cis*-neplanară, cu ciclu hexanic pliat ca în ciclohexan.

Neplaneitatea grupării carbonil cu legătura etilenică duce la scăderea gradului de conjugare. Acest lucru justifică şi faptul că la 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonă nu s-au putut adiţiona reactanţi nucleofili la dubla legătură etilenică [1].

Neplaneitatea sistemului şi, deci, scăderea gradului de conjugare explică, de asemenea, faptul că în condensarea dicetonică a 2-metilpropanalului cu ciclohexanona dicetona (X) se obţine cu randament foarte mic; dicetona (X) urma să se formeze printr-o adiţie nucleofilă a ciclohexanonei la dubla legătură etilenică a 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei, polarizată de prezenţa grupării carbonil. Această reacţie Michael a fost împiedicată şi datorită factorilor sterici: prin prezenţa sa în apropierea centrului de reacţie, prin volumul său mare, gruparea izopropil ecranează accesul reactantului la acesta.

Partea experimentală

1. *Condensarea 2-metil-propanalului cu ciclohexanona [4].*

La un amestec de 400 ml ciclohexanonă şi 400 ml soluţie metanolică 1N de hidroxid de sodiu încălzită la 80°C se adaugă timp de patru ore sub agitare 72 g aldehidă 2-metil-propionică Se lasă în repaus 24 h. Se neutralizează cu acid clorhidric 1:1, se spală cu 2×50 ml apă, se extrage cu eter şi se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. După îndepărtarea la vid a eterului şi a ciclohexanonei în exces reziduul se distilă la pompă. *t.f.* 83—85°C/5 (IV), 130—132°C/5 (IX), 170—180°C/1 (X).

2. *Condensarea 2-metil-propanalului cu 4-metil-ciclohexanona*

La un amestec încălzit la 80°C de 40 ml 4-metilciclohexanona şi 40 ml soluţie metanolică 1N de hidroxid de sodiu se adaugă timp de o oră sub agitare 2-metil-propanal. Se lasă în repaus 24 h şi se prelucrează conform reţetei 1. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

3. *Condensarea 2-metilpropanalului cu 2-metilciclohexanonă*

a. Sinteza 2-metilciclohexanonei [5].

— Sinteza pirolidin-ciclohexanonei. Un amestec format dintr-un mol ciclohexanonă (96 g), 1,5 moli pirolidină (106,5 g), catalizator acid *p*-toluensulfonic şi 300 ml benzen se refluxează într-un aparat Dean-Stark pînă nu se mai separă apă. După îndepărtarea solventului, enamina se distilă. *t.f.* = 100—102°C/10. Randament = 85%.

— O soluţie de 75,5 g pirolidinenamină a ciclohexanonei se refluxează 19 h cu 500 ml benzen şi 142 g iodură de metil. Se adaugă 100 ml apă şi se continuă refluxarea 1/2 h; se adaugă 100 ml acid sulfuric 10% şi soluţia apoasă se extrage cu eter, după ce a fost separată de stratul benzenic. Extractele reunite se spală cu soluţie de tiosulfat de sodiu 5%, se usucă

pe sulfat de magneziu şi se distilă. *t.f.* = 165°C. Randament = 63%.

b. Condensarea 2-metilpropanalului cu 6-metilciclohexanona se realizează conform reţetei 1.

4. *Obţinerea trans-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanonei*

La un amestec format dintr-un mol ciclohexanonă şi un mol 2-metilpropanal se adaugă, la 0°C, 200 ml soluţie de hidroxid de potasiu 1,5%. După terminarea adăugării, se mai agită 20 min, la 0°C şi apoi 12 h, la temperatura camerei. Amestecul se tratează cu acid clorhidric diluat, se separă stratul organic, se usucă şi se distilă. *t.f.* = 101—103°C/6. Randament = 75%. La această fracţie se adaugă acid fosforic şi se redistilă *t.f.* = 82—84°C/3. Randament = 50%.

Concluzii

— Condensarea 2-metilpropanalului cu ciclohexanona, 4-metilciclohexanona şi 2-metilciclohexanona, în raport 1:4, în soluţie metanolică de NaOH 1N, conduce la un amestec în care produsul principal îl constituie 2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona respectivă, care este formată dintr-un amestec de izomeri geometrici. Prezenţa celor doi izomeri a fost pusă în evidenţă prin cromatografie de gaze şi spectroscopie RMN.

— Pe baza datelor de rezonanţă magnetică nucleară de deplasare de solvent şi al volumului mare al grupării izobutiliden s-a presupus că *trans*-2-(2-metilpropiliden)-ciclohexanona se găseşte în conformaţie S-*cis*-neplanară. Neplaneitatea sistemului explică faptul că în condensarea dicetonică a 2-metilpropanalului cu ciclohexanona δ-dicetona se obţine cu randament foarte mic.

Bibliografie

1. BĂRBULESCU, N. şi QUILICO, A., Gazz. Chim. Ital. **91**, 1961, p. 326.
2. LEE-RUFF E. şi KHAZANIE, P. G., Can. J. Chem., **56**, nr. 6, 1978, p. 803.
3. KHAZANIE, P. G. şi LEE-RUFF, E. Can. J. Chem. **56**, nr. 6, 1978, p. 807.
4. BĂRBULESCU, E., BĂRBULESCU, N. şi TILICENKO, M. N., Rev. Chim. (Bucureşti) **12**, 1961, p. 631.
5. STORK, G., J. Amer. Chem. Soc., **85**, 1963, p. 207.
6. COTEE, F. H. şi TIMMONS, C. J., J. Chem. Soc., (B), 1968, p. 326.
7. BHACCA, N. S. şi WILLIAMS, D. H., Tetrahedron Letters, 1964, p. 3 127.
8. TIMMONS, C. J., Chem. Comm., 1965, p. 576.
9. CONNOLLY, J. D. şi McCRIDLE, R., J. Chem. Soc. (C), 1966, p. 1 613.
10. ISZAK, D. şi LeFEVRE, J., J. Chem. Soc., 1966, p. 251.
11. MUHLSTADT, M., KOHLER, H. J., PORZIG, D. şi SCHOLTZ, M., J. prakt. Chem., **312**, 1970, p. 292.

Intrat în redacţie: 20.IX.1984

recenzii

* * * Catalysis in C_1 Chemistry, **Cataliza în chimia C_1**. Editor: Wilhelm Keim. D. Reidel Publishing Company, Olanda 1983, 312 pag.

Cartea prezintă utilizarea catalizatorilor omogeni în transformarea compuşilor C_1 (CO, CO_2, CH_3OH, HCN CH_4) în alte produse utile (hidrocarburi şi intermediari hidrocarbonaţi).

Creşterea interesului pentru chimia C_1, şi în special pentru CO/H_2 obţinut din cărbuni, se explică, pe de o parte, prin micşorarea rezervelor de petrol şi creşterea preţului acestuia, iar pe de altă parte prin existenţa rezervelor de biomasă.

În nouă capitole, cartea cuprinde subiecte de mare interes: reducerea CO, reacţii ale CO, chimia metanolului, activarea dioxidului de carbon, hidrocianurarea, chimia metanului şi chimia carbenelor.

Reducerea CO oferă multiple căi pentru obţinerea de produse chimice organice, ca procedeul Fischer-Tropsch de reducere a CO la olefine liniare şi parafine şi obţinerea unor substanţe utile care conţin în molecula lor variabile de oxigen: metanol, etanol, etilen—glicol, acid acetic etc.

Procedeul Fischer-Tropsch de obţinere a benzinei sintetice a revenit în actualitate. Cercetările sînt orientate spre obţinerea de noi sisteme catalitice, pentru îmbunătăţirea selectivităţii şi controlului maselor moleculare la olefinele, parafinele şi alcoolii obţinuţi. Îmbunătăţirea selectivităţii pentru olefine C_2—C_5 poate fi realizată prin utilizarea catalizatorilor pe bază de fier activaţi cu metale tranziţionale (V, Mn, Ti). Pentru obţinerea în special a produşilor oxigenaţi C_2, sînt utilizaţi catalizatori pe bază de rodiu. Se evidenţiază rolul adsorbţiei disociative a CO asupra reacţiei de reducere. În privinţa viitorului acestui procedeu, se estimează că procedeul Fischer-Tropsch va putea fi utilizat cu succes pentru obţinerea de olefine, alcooli şi olefine cu lanţuri lungi. Sînt prezentate schiţe ale tipurilor de reactoare utilizate industrial.

Metanolul poate fi sintetizat pornind de la CO, utilizînd atît catalizatori omogeni cît şi eterogeni. Se prezintă date privind utilizarea prezentă şi viitoare a CH_2OH drept combustibil. De asemenea, metanolul poate fi utilizat ca materie primă pentru obţinerea de substanţe chimice de bază (olefine şi aromatice, generarea de hidrogen şi CO pur, stiren) sau substanţe ale chimiei fine (anhidrida acetică, acetat de vinil etilenglicol, metilmetacrilat, formiat de metil, acid acetic).

Un capitol special se referă la reacţia de omologare a metanolului, procedeu promiţător pentru obţinerea compuşilor oxigenaţi C_2. Datele recente de literatură evidenţiază eforturile depuse pentru a îmbunătăţi randamentele şi selectivităţile procesului. Deşi mecanismul reacţiei nu este complet elucidat, rezultatele sugerează că procesul este asemănător cu carboxilarea metanolului. Sînt prezentate influenţele complexe ale compoziţiei catalizatorilor şi ale condiţiilor de reacţie.

Un alt capitol se referă la reacţiile de hidroformilare (cu CO şi H_2) şi carbonilare (reacţii Reppe) a unor substraturi organice (alchene, alchine, alcool) în prezenţa catalizatorilor metalelor tranziţionale (Co, Ru, Rh, OS). Se obţin acizi, esteri aminoacizi, aldehide. Sînt examinate reacţiile de carbonilare în condiţii oxidative, în prezenţa sărurilor de Pd prin care se obţin oxalaţi, acrilaţi şi derivaţii lor.

Chimia CO_2 poate cunoaşte o nouă dezvoltare prin activarea sa în complecşi cu metale tranziţionale. Primele rezultate obţinute arată posibilităţile numeroase pe care le are utilizarea CO_2 în diferite procese chimice în viitor. Sînt interesante reacţiile de hidrocarbonilare a alcheenelor la acizi carboxilici saturaţi şi nesaturaţi, reacţia aromaticelor şi alcanilor în prezenţa hidrogenului activ şi a CO_2. Toate aceste realizări preconizate sînt legate de aprofundarea cunoştinţelor despre chimia complexului CO_2 — metale tranziţionale.

Capitolul referitor la metan prezintă principalele aplicaţii industriale ale acestuia şi posibilităţile de activare a alcanilor, în general, prin intermediul complecşilor metalici solubili.

Carbenele pot apare atît ca intermediari în reacţii aplicate industrial (metateza olefinelor, sinteza Fischer-Tropsch, activarea alcanilor) cît şi drept carbene libere în reacţii organice sau complecşi cu metale tranziţionale (cicloadiţia la olefine şi acetilene, lărgirea ciclului aromatic, procese cu deschidere de ciclu, inserarea carbenelor).

Cartea prezentată îmbină judicios informaţiile şi datele cu caracter industrial cu cele ştiinţifice. Referinţele bibliografice date la sfîrşitul fiecărui capitol (brevete şi publicaţii accesibile) dau posibilitatea celor interesaţi să aprofundeze anumite subiecte.

S. COCA

FLORIAN URSEANU
NELU TERCIU
ALEXANDRINA LUCHIAN
CONSTANTIN DRĂGHICI
DANDU UDREA

Sinteza 4′-aminobenzanilidei şi a unor coloranţi derivaţi

C.Z.: 547.582.4: 54.07.

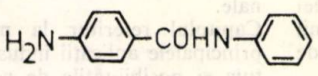
Lucrarea prezintă sinteza 4′-aminobenzanilidei şi a unor coloranţi azoici derivaţi pe bază de materii prime accesibile, prin procedee tehnologice relativ simple. Produsele sintetizate au fost purificate din solvenţi potriviţi şi li s-au determinat caracteristicile: punctele de topire, rezistenţele tinctoriale, înregistrîndu-se spectrele de absorbţie în IR şi în UV—Viz.

The paper presents the synthesis of 4′-aminobenzylamide and of some azoic derivatives based on available raw materials by means of relatively simple technological processes. The synthesized products are purified from adequate solvents and characterized. The melting points and the tinctorial resistance were determined while the IR absorption and UV absorption spectra were registered.

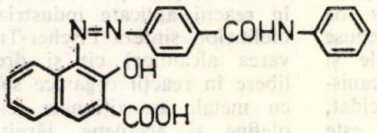
В работе описан синтез 4-аминобензанилида и некоторых производных азокрасителей на основе доступного сырья через сравнительно простые технологические процессы. Синтезированные продукты очищались из подходящих растворителей и анализировались; были определены точки плавления, красящие свойства и зарегистрировались абсорбционные ИК и УФ-Вид. спектры.

O preocupare actuală a cercetării o constituie studiul valorificării complexe a produselor care se realizează în ţara noastră, pe linia obţinerii pe baza acestora a unor intermediari utilizaţi la sinteze de coloranţi.

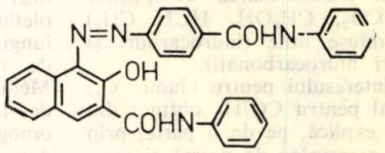
În acest scop, această lucrare prezintă rezultatele cercetării experimentale privind sinteza 4′-aminobenzanilidei (I) şi a unor coloranţi azoici derivaţi (II-dispersie, III-pigment, IV şi V acizi):



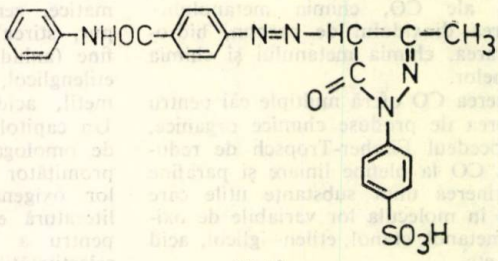
(I)



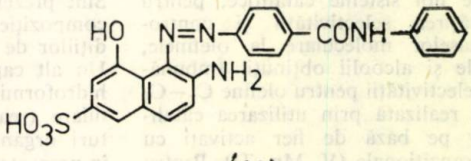
(II)



(III)



(IV)



(V)

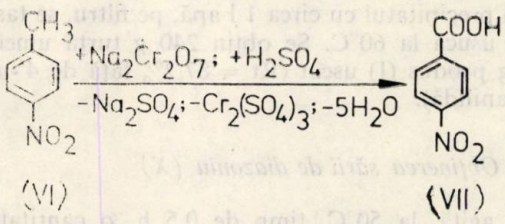
Dr. ing. FLORIAN URSEANU, ing. NELU TERCIU şi ing. DANDU UDREA, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. ALEXANDRINA LUCHIAN, Institutul de Cercetări Textile— Bucureşti.
Dr. ing. CONSTANTIN DRĂGHICI, Centrul de Chimie Organică — Bucureşti.

I. Sinteza produselor

1. *Sinteza 4'-aminobenzanilidei*

4'-Aminobenzanilida (I) a fost obținută prin următoarea succesiune de reacții, pornind de la 4-nitrotoluen:

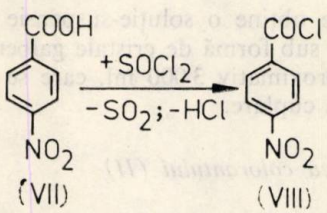
a. Oxidarea 4-nitrotoluenului



(VI) (VII)

Reacția a fost efectuată prin tratarea 4-nitrotoluenului (VI) cu bicromat de sodiu, în mediu apos acid (H_2SO_4); s-a lucrat în condiții asemănătoare cu cele descrise într-o rețetă din literatură [1], aducîndu-se completări și unele modificări asupra modului de lucru.

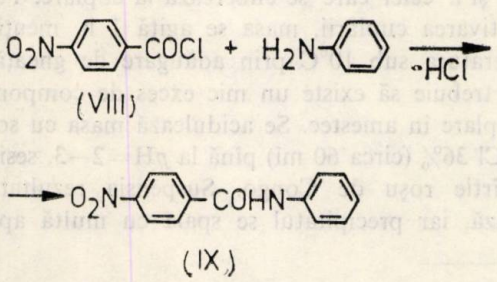
b. Transformarea acidului 4-nitrobenzoic în clorură acidă



(VII) (VIII)

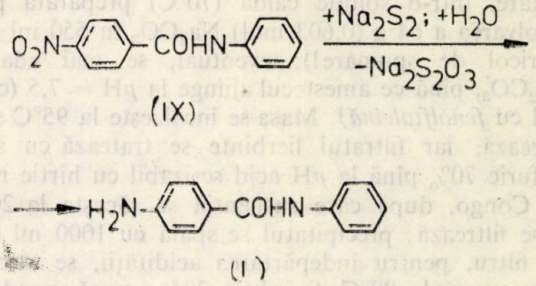
Obținerea clorurii de 4-nitrobenzoil (VIII) a avut loc prin încălzirea acidului 4-nitrobenzoic (VII) cu clorură de tionil, în condiții asemănătoare cu cele descrise într-o rețetă din literatură [1], aducîndu-se îmbunătățiri asupra condițiilor de lucru.

c. Obținerea 4'-nitrobenzanilidei



Condensarea clorurii de 4-nitrobenzoil (VIII) cu anilină a fost efectuată în toluen, prin încălzire la reflux, în prezență de carbonat de sodiu anhidru, necesar neutralizării acidului clorhidric rezultat din reacție.

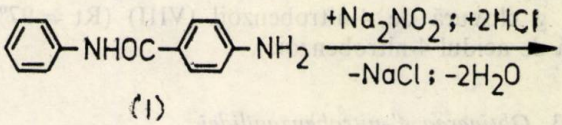
d. Reducerea 4'-nitrobenzanilidei

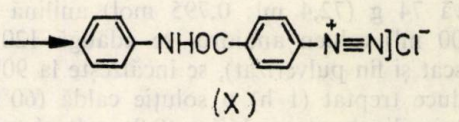


Operația a fost efectuată prin încălzirea la reflux a 4'-nitrobenzanilidei (IX) cu soluție apoasă de disulfură de sodiu, preparată în prealabil din sulfură de sodiu și sulf.

2. *Sinteza coloranților*

Pentru sinteza coloranților azoici menționați (II—V), a fost necesară diazotarea 4'-aminobenzanilidei, operație care s-a efectuat în mediu apos acid (HCl), la rece (0—5°C), prin tratare cu soluție de nitrit de sodiu.





Prin cuplarea sării de diazoniu (X) cu acid 2-hidroxi-3-naftoic, naftol AS, acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfonic și, respectiv, acid gama, au fost obținuți coloranții (II—V); s-a lucrat în condiții specifice fiecărei componente de cuplare în parte, după metode asemănătoare descrise în literatură [2, 3].

II. Partea experimentală

1. *Obținerea acidului 4-nitrobenzoic*

La o soluție caldă (70°C), preparată din 200 g (108,7 ml; 1,959 moli) acid sulfuric 96% și 170 ml apă, se adaugă, în 7 h, la 70—80°C, sub agitare, o soluție formată din 137 g (1 mol) 4-nitrotoluen (VI) în 740 g (402 ml; 7,249 moli) acid sulfuric 96% și, concomitent, 385 ml soluție apoasă ce conține 283 g (1,08 moli) $Na_2Cr_2O_7$. În continuare, masa se agită încă 4 h la 80°C, apoi se scurge în 850 ml apă, sub agitare, se răcește la 20°C și se filtrează, iar precipitatul se spală pe filtru cu 1000 ml apă (în porții), pentru

îndepărtarea acidității și a sulfatului de crom. Produsul brut, bine tasat, se introduce în porții mici, sub agitare, într-o soluție caldă (70°C) preparată prin dizolvarea a 64 g (0,603 mol) Na_2CO_3 în 550 ml apă (pericol de spumare!); eventual, se mai adaugă Na_2CO_3, pînă ce amestecul ajunge la *p*H = 7,5 (control cu *fenolftaleină)*. Masa se încălzește la 95°C și se filtrează, iar filtratul fierbinte se tratează cu acid sulfuric 70% pînă la *p*H acid sesizabil cu hîrtie roșu de Congo, după care suspensia se răcește la 20°C și se filtrează; precipitatul se spală cu 1000 ml apă pe filtru, pentru îndepărtarea acidității, se tasează și se usucă la 80°C. Se obțin 204 g turtă umedă și 155 g produs uscat (VII) (Rt = 92,8%).

2. *Obținerea clorurii de 4-nitrobenzoil*

Un amestec format din 155 g (0,928 mol) acid 4-nitrobenzoic (VII) și 155 g (93,7 ml; 1,302 moli) $SOCl_2$ se încălzește fără agitare pînă ce devine suficient de fluid, apoi se pornește agitarea și se ridică temperatura la 90°C, unde se menține circa 5 h, pînă ce încetează degajarea de SO_2 și HCl (se absorb într-un vas, în soluție de NaOH); excesul de $SOCl_2$ și resturile de SO_2 și HCl existente în masa de reacție se elimină prin distilare în vid. În final, masa topită se solidifică prin răcire și se mojarează fin, în vederea utilizării în continuare la acilarea anilinei. Se obțin 67 g clorură de 4-nitrobenzoil (VIII) (Rt = 97%, față de acidul 4-nitrobenzoic).

3. *Obținerea 4'-nitrobenzanilidei*

Se dizolvă 74 g (72,4 ml; 0,795 mol) anilină în 348,6 g (400 ml) toluen anhidru, se adaugă 120 g Na_2CO_3 (uscat și fin pulverizat), se încălzește la 90°C și se introduce treptat (1 h) o soluție caldă (60°C) preparată prin dizolvarea a 167 g (0,9 mol) clorură de 4-nitrobenzoil (VIII) în 470 ml toluen anhidru. În continuare, masa se agită la reflux încă 5 h, pentru definitivarea reacției *. (Se are în vedere faptul că amestecul prezintă tendință de spumare!).

În final, se antrenează toluenul din amestec cu vapori de apă, suspensia de produs rezultată se filtrează, iar precipitatul se spală cu 1500 ml apă caldă (60°C) pe filtru, se tasează și se usucă la 80°C. Se obțin 340 g turtă umedă și 188,6 g produs IX uscat (Rt = = 98% față de anilină).

4. *Obținerea 4'-aminobenzanilidei*

Se dizolvă 188,6 g (0,779 mol) 4'-nitrobenzanilidă în 1213,5 g (1500 ml) etanol 95% și, la soluția caldă (60°C) rezultată, se adaugă, în 1 h, sub agitare, o soluție caldă (60°C) de disulfură de sodiu, preparată prin încălzirea la fierbere a unui amestec format din 205,7 g (0,857 mol) $Na_2S \cdot 9\ H_2O$, 27,4 g (0,857 at g) sulf, 785 ml etanol 95% și 200 ml apă. Definitivarea reacției are loc prin încălzirea masei la reflux (80,5°C), timp de aproximativ 2 h. **

În final, după terminarea reducerii, amestecul se diluează cu multă apă (10 l), pentru precipitarea completă a produsului (foițe argintii); se filtrează, se spală precipitatul cu circa 1 l apă, pe filtru, se tasează și se usucă la 60°C. Se obțin 240 g turtă umedă și 144 g produs (I) uscat (Rt = 87,2% față de 4'-nitrobenzanilidă).

5. *Obținerea sării de diazoniu (X)*

Se agită, la 50°C, timp de 0,5 h, o cantitate de 340 g turtă umedă ce conține 144 g (0,679 mol) 4'-aminobenzanilidă cu o soluție preparată din 275,4 g (233 ml; 2,716 moli) acid clorhidric 36% și 1600 ml apă, apoi se răcește amestecul la circa 0—5°C, prin introducere de gheață, și se diazotează prin picurare în 0,5 h a 157 g (129 ml; 0,682 mol) soluție de $NaNO_2$ 30%; masa se agită în continuare încă 0,5 h pentru definitivarea reacției, menținîndu-se în permanență temperatura sub 5°C, prin adăugare de gheață. Pe parcursul diazotării se controlează aciditatea masei (cu hîrtie roșu de Congo) și prezența permanentă a acidului azotos în amestec (cu hîrtie iodamidonată).

În final, se obține o soluție-suspensie de sare de diazoniu (X) sub formă de cristale galbene, avînd un volum de aproximativ 3 000 ml, care se utilizează în continuare la cuplare.

6. *Obținerea colorantului (II)*

Se dizolvă 128,8 g (0,685 mol) acid BON într-o soluție fierbinte (60°C), care conține 28,8 g (0,72 mol) NaOH în 3 600 ml apă (soluția rezultată trebuie să fie limpede și slab-bazică; control cu hîrtie galben briliant), se răcește sub 5°C, prin introducere de gheață, și, în continuare, se adaugă, în 1 h, sub agitare energică, soluția-suspensie rece de sare de diazoniu (X) (0,679 mol) preparată anterior, alternativ cu 400 g (300 ml; 2 moli) soluție de NaOH 20%, pentru tamponarea acidității aduse de sarea de diazoniu și a celei care se eliberează la cuplare. Pentru definitivarea cuplării, masa se agită 1 h, menținînd temperatura sub 10°C prin adăugare de gheață. În final, trebuie să existe un mic exces de componentă de cuplare în amestec. Se acidulează masa cu soluție de HCl 36% (circa 60 ml) pînă la *p*H=2—3, sesizabil cu hîrtie roșu de Congo. Suspensia rezultată se filtrează, iar precipitatul se spală cu multă apă pe

---

* *Notă.* 1. Pe parcursul reacției se controlează prezența alcalinității în masă astfel: se ia o picătură din amestec, se diluează cu 2—3 picături de apă și se atinge cu hîrtie galben briliant (trebuie să se înroșească).

2. Sfîrșitul reacției de acilare (dispariția anilinei din masă) se controlează în felul următor: se ia o mică probă din amestec, se diluează cu 2—3 picături de apă, se acidulează cu soluție HCl, se tratează cu o picătură de soluție diluată de $NaNO_2$ și se controlează reacția pe hîrtie iodamidonată (trebuie să se albăstrească instantaneu).

** *Notă.* Pentru controlul terminării reducerii nitroderivatului se fac două teste:

a) o picătură luată din masă se pune pe hîrtie de filtru și se atinge aureola cu soluție de sulfat de cupru (trebuie să rezulte o coloratie neagră, de CuS);

b) o mică probă luată din masă trebuie să se dizolve complet în soluție de HCl (5%) diluată, caldă.

filtru (circa 4 l) şi se tasează. Se obţin 930 g turtă umedă, conţinînd circa 279 g produs (II), care se utilizează în această formă la condiţionare pentru vopsire sub formă de colorant de dispersie.

7. *Obţinerea pigmentului (III)*

O cantitate de 180 g (0,684 mol) *Naftol AS* fin pulverizat se pastifică prin agitare, timp de 1 h, cu o soluţie ce conţine 110 g (2,75 moli) NaOH şi 14 g *Dispersil (Tamol NNO)*, în 250 ml apă, apoi se adaugă 2 460 ml apă fierbinte (80°C) pentru solubilizare, după care se diluează cu 2 500 ml apă rece, se introduce gheaţă (circa 1 500 g), pentru răcire sub 5°C, şi se trece la cuplare, picurînd, în 1 h, sub agitare energică, soluţia-suspensie rece de sare de diazoniu (X) (0,679 mol) preparată anterior. Pentru definitivarea cuplării, masa se agită încă 1,5 h, la o temperatură sub 10°C (pe parcurs se mai adaugă gheaţă, dacă este necesar). În final, trebuie să existe un mic exces de componentă de cuplare în amestec (Aureola unei picături luate din masă şi pusă pe hîrtie de filtru trebuie să formeze o coloraţie roşiatică prin atingere cu soluţie de sare de diazoniu şi 4-nitroanilinei). Se acidulează masa cu soluţie de HCl 36% (circa 180 ml) pînă la reacţie pozitivă pe hîrtie roşu de Congo, se filtrează suspensia rezultată, iar precipitatul se spală cu multă apă, pe filtru (circa 4 l), se tasează şi se usucă. Se obţin circa 1 300 g turtă umedă şi 330 g produs (III) uscat (Rt cantitativ).

8. *Obţinerea colorantului (IV)*

Se dizolvă 177,8 g (0,7 mol) acid 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-4'-sulfonic într-o soluţie ce conţine 42,4 g (0,4 mol) Na_2CO_3 în 1 500 ml apă, se răceşte soluţia rezultată la 0—5°C, prin introducere de gheaţă în amestec, apoi se picură, în 1,5 h, sub agitare, soluţia-suspensie rece de sare de diazoniu (X) (0,679 mol) preparată anterior şi, concomitent, 683,3 g (593 ml; 0,967 mol) soluţie de Na_2CO_3 15% (atenţie, pericol de spumare!), astfel încît mediul de reacţie să fie în permanenţă slab alcalin ($pH = 7,5$); temperatura se menţine sub 10°C. În continuare masa se agită încă 1 h la 10—15°C, pentru definitivarea cuplării, în final trebuind să existe un mic exces de componentă de cuplare în amestec, apoi se încălzeşte la 70°C, se adaugă 700 g NaCl, se agită 1 h, pentru salifierea completă a colorantului, se lasă să se răcească suspensia pînă la 20°C şi se filtrează, iar precipitatul se spală cu 1 332 g (1 200 ml) soluţie de NaCl 15%, se tasează pe filtru şi se usucă la 70°C. Se obţin 415 g turtă umedă şi 343 g produs uscat ce conţine 330 g colorant (IV), ca sare de sodiu, restul fiind clorură de sodiu (Rt = 97,4%).

9. *Obţinerea colorantului (V)*

O cantitate de 167,3 g (0,7 mol) acid 7-amino-1-naftol-3-sulfonic *(acid gama)* se dizolvă într-o soluţie ce conţine 37,1 g (0,35 mol) Na_2CO_3 în 2 500 ml apă, apoi se adaugă 45 g (42,8 ml; 0,75 mol) CH_3COOH, pentru reprecipitarea fină a acidului gama şi aducere la $pH \approx 6$, se introduce gheaţă, pentru răcire la circa 5°C, şi se scurge încet (1 h), sub agitare energică, soluţia-suspensie rece de sare de diazoniu (X) (0,679 mol) preparată anterior, concomitent cu o soluţie formată din 167 g (2,036 moli) CH_3COONa în 1 500 ml apă. Masa se agită în continuare încă 3 h, pentru definitivarea reacţiei, lăsîndu-se temperatura să crească încet la 10°C, după care se încălzeşte la 60°C, se neutralizează, prin adăugare înceată de Na_2C_3 (circa 40 g), pînă la $pH \approx 8$, se salifiează prin introducere de NaCl (650 g), se lasă să se răcească suspensia pînă la 20°C şi se filtrează, iar precipitatul se tasează pe filtru şi se usucă la 70°C. Se obţin 600 g turtă umedă şi 330 g produs uscat ce conţine 320 g colorant (V), ca sare de sodiu, restul fiind clorură de sodiu (Rt = 97,3%).

III. Analizarea produselor

Pentru a putea fi analizaţi, compuşii sintetizaţi (VII), (VIII), (IX,) (I), (II) şi (III) au fost în prealabil purificaţi, prin recristalizare dintr-un solvent adecvat (tabelul 1).

Tabelul 1

SOLVENŢI PENTRU RECRISTALIZARE ŞI PUNCTELE DE TOPIRE ALE PRODUŞILOR SINTETIZAŢI

Compusul	Solventul	p.t., °C
VII	apă	242
VIII	CCl_4	72
IX	CH_3OH	211
I	CH_3OH	139,5
II	DMF	—
III	DMF	—

DMF = N,N-Dimetilformamidă

Coloranţii (IV) şi (V) au fost purificaţi prin dizolvare în metanol absolut, filtrare şi evaporarea alcoolului din filtrat.

Produsele au fost analizate atît din punctul de vedere al proprietăţilor de absorbţie în IR, UV şi vizibil, cît şi din punctul de vedere al caracteristicilor de aplicare.

1. *Analizarea caracteristicilor de absorbţie*

Au fost înregistrate spectre de absorbţie în infraroşu cu ajutorul unui spectrofotometru cu dublu fascicul UR-20 (Carl Zeiss-Jena), în pastilă de KBr. Frecvenţe de vibraţie caracteristice ν, cm^{-1}:

Compusul VII: 710 *i*, 923 *m*, 1349 *f.i*, 1539 *i*, 1601 *i*, 1689 *f.i*, 2200—3100.

Compusul VIII: 854 *f.i*, 1208 *i*, 1340 *i*, 1371 *i*, 1535 *i*, 1781 *i*.

Compusul IX: 695 *i*, 782 *i*, 870 *m*, 1365 *f.i*, 1545 *f.i*, 1610 *f.i*, 1670 *f.i*.

Compusul I: 695 *m*, 759 *i*, 840 *m*, 1618 *f.i*, 1751 *f.i*, 3356 *i*, 3398 *i*, 3481 *s*.

Compusul II: 695 *m*, 759 *i*, 872 *m*, 1320 *f.i*, 1601 *f.i*, 1660 *i*, 1750 *i*, 3300 *m*.

Compusul III: 675 *i*, 698 *i*, 825 *m*, 1145 *f.i*, 1320 *f.i*, 1600 *f.i*, 1655 *f.i*, 1690 *i*, 3331 *m*

în care *s* = slab, *m* = mediu, *i* = intens, *f.i* = foarte intens.

Pentru compuşii (II—V) au fost înregistrate spectre de absorbţie în UV-Viz, cu ajutorul unui spectrofoto-

metru SPECORD UV-Viz (Carl Zeiss-Jena). Determinările au fost efectuate în DMF pentru compușii (II) și (III) și în apă distilată, pentru compușii (IV) și (V), calculîndu-se coeficienții de extincție ε_{max}. Maximele de absorbție caracteristice λ_{max} și $\lg \varepsilon_{max}$ ale compușilor sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DETERMINĂRI ÎN UV-VIZ CU COLORANȚII SINTETIZAȚI

Compusul	Solventul	λ_{max}, nm	$\lg \varepsilon_{max}$
II	DMF	328 430 520	3,886 3,929 4,186
III	DMF	332 425 507 531	3,869 3,784 4,225 4,222
IV	apă	256 397,5	3,920 3,990
V	apă	252 305 496	4,130 3,970 3,880

2. *Analizarea caracteristicilor de aplicare*

Compusul (II), cu structură de colorant de dispersie, a fost aplicat pe fibre poliesterice, iar coloranții (IV) și (V), avînd structuri de coloranți anionici, au fost încercați pe lînă și poliamidă. Pe materialele vopsite au fost determinate principalele rezistențe (conform standardelor aprobate). Rezultatele privind caracteristicile de aplicare a coloranților examinați pe fibre specifice sînt prezentate în tabelul 3.

Culorile mostrelor vopsite au fost definite în conformitate cu C.I. HUE Chart [4], iar rezistențele sînt exprimate în cifre ale scării de gri, pentru schimbare și cedare.

Pentru pigmentul (III) s-au determinat principalele rezistențe la solvenți și s-a examinat comportarea lui în produse de prelucrare conform metodelor de lucru cunoscute (N.I.I. 3060—68). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4 și sînt exprimate în cifre ale

Tabelul 3

CARACTERISTICILE COLORANȚILOR (II), (IV) ȘI (V) PE MATERIALE TEXTILE SPECIFICE

Compusul	Materialul textil	Culoarea	Rezistența vopsirii la								
			lumină xenotest (STAS 8446—78)	spălare: apă 40°C (STAS 5707—80)	spălare: percloretilenă (STAS 6147—81)	apă rece (STAS 5705—80)	transpirație (STAS 1806—80): acidă pH=5,5	transpirație (STAS 1806—80): alcalină pH=8,4	frecare (STAS 5819—80): uscată	frecare (STAS 5819—80): umedă	sublimare (STAS 6545—80)	călcare umedă (STAS 5818—81)
II	țesătură poliester	roșu gălbui 7	5	5/5/2—3	—	5/3—4/4—4	5/3—4/4—5	5/3—4/3	2	2	4	4
	fibră poliester		5	5/4—5/1—2	—	5/2/2	5/4/4—5	5/2/1—2	—	—	4	—
IV	țesătură poliamidă	galben 2—3	6—7	5/5/5	—	5/4—5/5	5/4—5/5	5/3—4/3—4	5	5	—	—
	țesătură lînă		6	—	5/4/4	5/4—5/2—3	5/3—4/2	5/3/1—2	4—5	3—4	—	—
V	țesătură lînă	roșu albăstrui 9	5—6	4—5/3—4/1	—	5/2—3/2—3	5/2—3/2	5/2/1—2	3	2—3	—	4—5
	țesătură poliamidă		7	5/4/2—3	—	5/3—4/4	5/3/3—4	5/2/2—3	5	5	—	—
	fibră lînă		5—6	4—5/3—4/1	—	5/4/3	5/2/2	5/2/1	—	—	—	—

Tabelul 4

CARACTERISTICILE DE APLICARE A PIGMENTULUI (II) REZULTAT PRIN SINTEZĂ

Compusul	Culoarea	Rezistențe la solvenți							Comportarea în	
		apă	etanol	acetonă	acetat de butil	xilen	sol. HCl 5%	sol. Na_2CO_3 5%	ulei de in	DBF
III	roșu 8	5	4	3	3—4	5	5	5	corespunzător	corespunzător

scării de gri (pentru rezistențele la solvenți) și în calificative pentru comportarea în ulei de in și DBF (dibutilftalat).

IV. Concluzii

Compusul (I) constituie un important intermediar pentru sinteze de coloranți, cărora le conferă o foarte bună afinitate pe materialul textil, iar coloranții (II), (IV) și (V) prezintă interes aplicativ datorită rezistențelor tinctoriale superioare pe care le prezintă, lărgind paleta nuanțelor roșii și galbene, pentru fibre poliamidice, și roșii, pentru fibrele poliesterice.

Pigmentul (III) prezintă caracteristici de aplicare corespunzătoare, cu utilizări potențiale în industria lacurilor, cerneluri și pentru colorarea materialelor plastice sau cauciucului.

Bibliografie

1. SANIELEVICI, H., și URSEANU, F., Sinteze de intermediari aromatici", 2, Ed Tehnică, București, 1983, p. 176, 287.
2. SANIELEVICI, H., și URSEANU, F., Rev. Chim., (București) **22**, nr. 2, 1971, p. 73.
3. SANIELEVICI, H. și URSEANU, F., Sinteze de coloranți azoici, Ed. Tehnică, București (sub tipar).
4. * * * C. I. Hue Indication Chart, American Association of Textile Chemists and Colourists, Lowell Institute, Lowell, Massachusetts, S.U.A.

Intrat în redacție: 7.V.1984

recenzii

A. MARINESCU, G. ANDONIANT și E. BAY: **Tehnologii electrochimice și chimice de protecție a materialelor metalice.** Ed. Tehnică, București, 1984, 494 pag.

Fenomenul de coroziune a materialelor metalice reprezintă o problemă deosebit de importantă în industrie și în întreaga economie, deoarece coroziunea duce la pierderi materiale însemnate, atît direct prin deteriorarea construcțiilor și instalațiilor metalice, cît și indirect impunînd opriri ale producției pentru repararea sau înlocuirea aparaturii deteriorate.

În acest context, este bine venită apariția cărții recenzate care tratează una din metodele importante de prevenire și combatere a coroziunii, și anume, protecția suprafețelor metalice prin depuneri chimice și electrochimice. Autorii acordă atenție deosebită acestor tehnologii foarte moderne, cu ajutorul cărora se realizează prelungirea duratei de funcționare a utilajelor, îmbunătățirea continuității de funcționare a acestora, precum și reducerea consumurilor de materiale și energie. Cartea este împărțită în 10 capitole. Primul capitol „Bazele electrocristalizării" redă într-o formă succintă unele noțiuni teoretice de bază pentru fundamentarea materialului ce urmează. Capitolul al II-lea este consacrat operațiilor premergătoare protejării suprafețelor prin depunere, și anume, operațiilor de precurățire, predegresare, degresare, decapare, lustruire, cu descrierea proceselor tehnologice respective. În continuare, se descriu schemele tehnologice specifice pentru pregătirea unor materiale de bază, cum ar fi: oțelul carbon, oțelurile slab aliate și inoxidabile, fonta, cuprul, zincul, aluminiul, magneziul și aliajele lor etc.

Capitolul al III-lea, intitulat „Depunerea metalelor și aliajelor" ocupă locul central în carte, atît ca importanță cît și ca volum. Se descriu procesele tehnologice pentru argintare, aurire, cadmiere, cuprare, fierare, indiere, nichelare, plumbuire, rodiere, stanare și zincare. Deosebit de amănunțit este analizat procedeul de cromare. Pentru fiecare dintre procedeele enumerate se indică electroliți și parametrii de lucru aplicați, tratamentele ulterioare acoperirii, defectele tipice, cauzele lor și modul de remediere. Se arată, de asemenea, și modul de îndepărtare a acoperirilor necorespunzătoare. Partea a doua a acestui capitol cuprinde descrierea depunerilor de aliaje, cum ar fi aliajele argintului cu cadmiul, cuprul, antimoniul, zincul, aliajele de cupru cu nichel, staniu și zinc, aliajele pe bază de nichel, plumb, staniu, zinc și unele aliaje ternare. În capitolul următor, se descriu principalele metode de depunere a metalelor fără surse exterioare de curent, în special metoda prin deplasare sau conversie, prin contact și prin reducere chimică. Este expusă în mod detaliat tehnologia de nichelare și cuprare. Capitolul al V-lea este consacrat acoperirilor în fază de vapori cu ajutorul metodelor chimice și fizice. În capitolul al VI-lea se descrie protejarea suprafețelor metalice prin formare de compuși chimici, și anume, prin oxidare și fosfatare. În capitolul al VII-lea se prezintă aplicarea acoperirilor metalice pe suprafețe de materiale plastice, în special de metalizare a materialelor de tip ABS (copolimer de acrilonitril-butadienă-stiren).

În continuare, se dă o amplă și detaliată descriere a metodelor și a aparaturii de control analitic al soluțiilor utilizate în tehnologiile amintite și a metodelor de verificare a calității acoperirilor metalice (capitolul al VIII-lea). În capitolul al IX-lea sînt caracterizate utilajele folosite cel mai frecvent în tehnica depunerii acoperirilor metalice și se dau și unele elemente de inginerie tehnologică. Aspectele foarte actuale și importante ale oricărei tehnologii, cum ar fi protecția mediului înconjurător și economisirea materiilor prime, constituie subiectul ultimului capitol, intitulat „Neutralizarea apelor reziduale. Tehnici de recuperare a metalelor din apele reziduale".

Lucrarea recenzată poate fi recomandată ca deosebit de utilă cadrelor de specialiști din economia națională, care se preocupă de protecția anticorosivă a utilajelor și construcțiilor și, de asemenea, cadrelor didactice și studenților din învățămîntul tehnic superior.

TAMARA AMBRUȘ

LUCIA BEU
ILEANA FĂRCĂȘANU
JANA RUSSU
DORIN BREAZU
GHEORGHE BORA

Cercetări în domeniul sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii

I. Aplicarea planificării factoriale în optimizarea sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii

C.Z.: 547.822.6: 54.07: 338.062.01

Pentru a determina parametrii optimi ai sintezei bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii s-a considerat utilă obținerea unui model matematic al căii de sinteză. În acest scop, s-a aplicat planificarea factorială a experimentului, ceea ce a permis să se stabilească un model adecvat cu interacțiuni pentru domeniul studiat.

In order to determine the best parameters of the synthesis of bis(6-methyl-5-hydroxy-4-hydroxymethyl-3-methyl-pyridine)disulphide, the mathematical model of the synthetic path was obtained. For this purpose factorial experiments were accomplished which made possible to establish an interaction model adequate to the studied field.

Для определения оптимальных параметров синтеза бис (6-метил-5-гидрокси-4-гидроксиметил-3-метил-пиридин)-дисульфида была разработана математическая модель пути синтеза. С этой целью использовалось факториальное планирование эксперимента, что позволило установить подходящую модель, включающую взаимодействия, имеющие место в изученной области.

Substanțele psihoenergizante, o clasă relativ nouă de medicamente introduse în practica medicală, sînt neurotropice și activatoare metabolice ale celulei cerebrale [1, 2].

Din această clasă face parte și piritinolul, clorhidratul de bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii, neurotropic dinamizant, cu efecte favorabile în tulburările de memorie și atenție, folosit n tratarea asteniei, a consecințelor aterosclerozei cerebrale, a surmenajului intelectual. La copii, se întrebuințează în cazul unei școlarități dificile, al tulburărilor caracteriale etc.

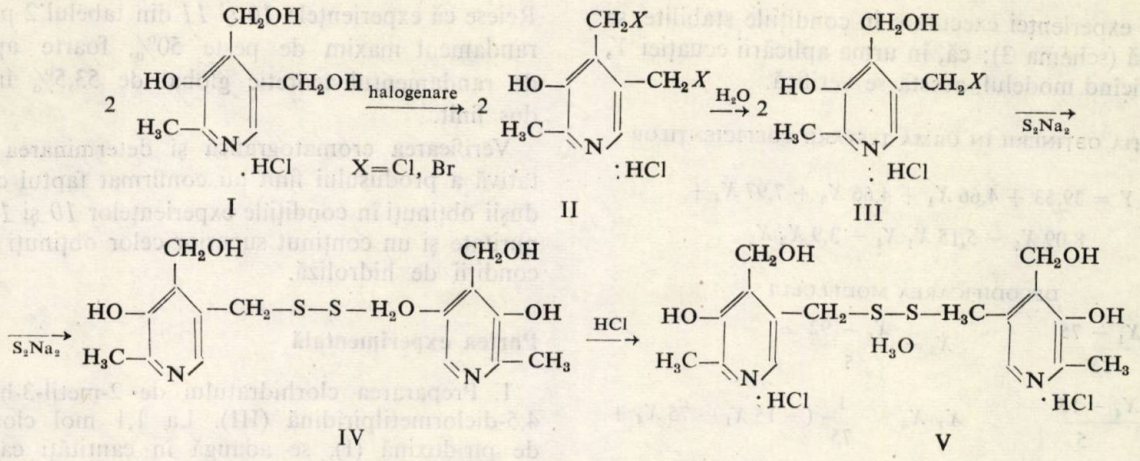
Lucrarea se referă la sinteza piritinolului și aplicarea planificării factoriale a experimentului [3], pentru găsirea condițiilor optime de sinteză, realizarea unui randament maxim și reproductibil și obținerea unui produs corespunzător de puritate farmaceutică.

Dr. chim. LUCIA BEU, chim. ILEANA FĂRCĂȘANU, chim. JANA RUSSU, chim. DORIN BREAZU și chim. GHEORGHE BORA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.

În principiu, sinteza piritinolului constă în halogenarea clorhidratului de 2-metil-3-hidroxi-4,5-dihidroximetilpiridină (vitamina B_6, clorhidrat de piridoxină) (I) [4], hidroliza selectivă a 2-metil-3-hidroxi-4,5-(diclormetil)-piridinei (II) la 2-metil-3-hidroxi-4-hidroximetil-5-clormetilpiridină (III) și trecerea produsului (IV) în diclorhidratul respectiv (V), conform schemei 1 [5—8, 10, 11].

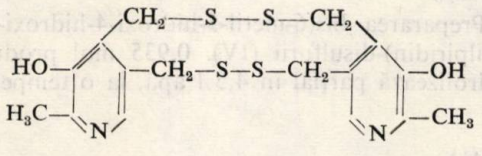
Halogenarca clorhidratului de piridoxină se poate realiza cu acid bromhidric sau cu clorură de tionil. Cheia întregii sinteze o constituie hidroliza selectivă a dihalogen derivatului clorhidratului de piridoxină (II), la (III).

Deoarece acest ciclu piridinic are o reactivitate deosebită în pozițiile α, β și γ, hidroliza poate fi limitată la substituirea clorului din poziția γ. Halogenul din poziția β va reacționa cu disulfura de sodiu, rezultînd produsul (IV); în cazul unei hidrolize ce nu decurge cantitativ, se pot forma produși de con-

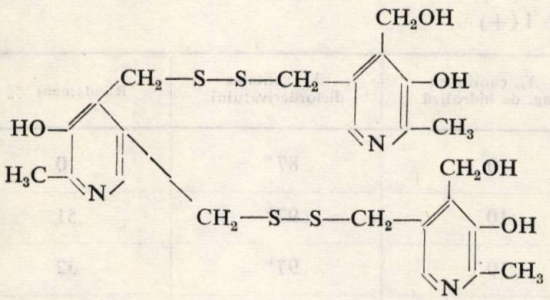


Schema 1

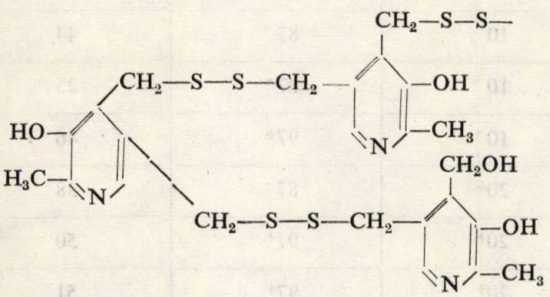
densare intra- sau intermoleculară, conform schemei 2:



VI



VII



VIII

Schema 2

Acești produși secundari impurifică produsul finit. Ei au fost detectați prin cromatografie pe strat subțire, separați și caracterizați prin analiză elementară.

Aplicînd planificarea experimentelor pentru găsirea condițiilor optime de sinteză, s-a plecat de la premisa că obiectul investigației trebuie să fie hidroliza parțială a 2-metil-3-hidroxi-4,5-diclormetilpiridinei (II).

Conform schemei de sinteză 1, au fost considerați următorii parametri (tabelul 1).

— randament în piritinol față de substanța de plecare;

— puritatea cromatografică a produsului finit;

— concentrația produsului finit pur.

Conform datelor din tabelul 1, parametrii care determină procesul de sinteză sînt X_1, X_2, X_3, X_4 și X_5.

Planificarea factorială totală a unui experiment avînd 5 factori ar necesita $2^5 \times 2 = 64$ experiențe. Pentru economie de timp, reactivi și volum de analize, s-a optat pentru o planificare fracționată, reducînd experiențele la un număr de 16, conform tabelului 2.

Pe baza tabelului 2, variind cei 5 factori ce determină procesul și comparînd randamentul obținut teoretic, pe baza planificării factoriale cu randa-

Tabelul 1

Factorii	X_1, °C	X_2, min	X_3	X_4, g/g	X_5, %
Nivel de bază	75	25	—	15	92
Interval de variație	15	10	—	5	5
Nivel inferior	60	15	apă	10	87
Nivel superior	90	35	apă + CH_3OH	20	97

Nota:

X_1 = temperatura de hidroliză, °C
X_2 = timpul de hidroliză, min;
X_3 = natura agentului de hidroliză (factor calitativ);
X_4 = cantitatea agentului de hidroliză, g apă/g subst.
X_5 = calitatea diclorderivatului.

mentul experienței executate în condițiile stabilite, se constată (schema 3): că, în urma aplicării ecuației Y, decodificînd modelul, acesta se verifică.

ECUAȚIA OBȚINERII ÎN URMA TESTĂRII COEFICIENȚILOR

$$Y = 39{,}53 + 4{,}66\,X_1 + 4{,}66\,X_3 + 7{,}97\,X_4 + 8{,}09\,X_5 - 5{,}15\,X_1X_4 - 3{,}9\,X_3X_5$$

DECODIFICAREA MODELULUI

$$X_1 = \frac{X_1 - 75}{15} \qquad X_5 = \frac{X_5 - 92}{5}$$

$$X_4 = \frac{X_4 - 15}{5} \qquad X_1 \cdot X_4 = \frac{1}{75}(-15\,X_1 - 75\,X_4 + X_1X_4 + 1125)$$

$$Y = -157{,}36 + 1{,}34\,X_1 + 6{,}74\,X_4 + 0{,}84\,X_5 - 0{,}07x_1X_4$$

VERIFICAREA MODELULUI

$X_1 = 90$ $\quad Y_{calculat} = 53{,}5\%$

$X_4 = 20$ $\quad Y_{practic} = 52\%$

$X_5 = 27$

$X_1X_4 = 1800$

Schema 3

Reiese că experiențele *10* și *11* din tabelul 2 prezintă randament maxim de peste 50%, foarte apropiat de randamentul teoretic global de 53,5% în produs finit.

Verificarea cromatografică și determinarea cantitativă a produsului finit au confirmat faptul că produșii obținuți în condițiile experiențelor *10* și *11* au o puritate și un conținut superior celor obținuți în alte condiții de hidroliză.

Partea experimentală

1. Prepararea clorhidratului de 2-metil-3-hidroxi-4,5-diclormetilpiridină (III). La 1,1 mol clorhidrat de piridoxină (I), se adaugă în cantități catalitice dimetilformamidă și se picură sub agitare 2,8 moli clorură de tionil, timp de 3—4 h. Amestecul de reacție se păstrează la temperatura camerei pînă a doua zi, cînd se izolează prin filtrare. Se spală pe filtru cu eter de petrol și se usucă la temperatura camerei. Randamentul mediu este de 80% iar conținutul de peste 95%.

2. Prepararea bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroxi-metil-3-metilpiridin)-disulfurii (IV). 0,935 mol produs(III) se hidrolizează parțial în 4,5 l apă, la o temperatură

Tabelul 2

DATELE EXPERIMENTALE

CODIFICAREA FACTORILOR

nivel inferior = — 1 (—)

nivel superior = + 1 (+)

Nr. crt.	X_1, °C	X_2, min	X_3, natura agentului de hidroliză	X_4, cantitatea ag. de hidroliză	X_5, calitatea diclorderivatului	Randament %
1	60⁻	15⁻	apă⁻	10⁻	87⁻	0
2	90⁺	15⁻	apă⁻	10⁻	97⁺	51
3	60⁻	35⁺	apă⁻	10⁻	97⁺	32
4	90⁺	35⁺	apă⁻	10⁻	87⁻	20
5	60⁻	15⁻	apă + M⁺	10⁻	97⁺	28
6	90⁺	15⁻	apă + M⁺	10⁻	87⁻	44
7	60⁻	35⁺	apă + M⁺	10⁻	87⁻	25
8	90⁺	35⁺	apă + M⁺	10⁻	97⁺	46
9	60⁻	15⁻	apă⁻	20⁺	87⁻	38
10	90⁻	15⁻	apă⁻	20⁺	97⁺	50
11	60⁻	35⁺	apă⁻	20⁺	97⁺	51
12	90⁺	35⁺	apă⁻	20⁺	87⁻	32
13	60⁻	15⁻	apă + M⁺	20⁺	97⁺	63
14	90⁺	15⁻	apă + M⁺	20⁺	87⁻	53
15	60⁻	35⁺	apă + M⁺	20⁺	87⁻	38
16	90⁺	35⁺	apă + M⁺	20⁺	97⁺	51

de 80°C, timp de 20—30 min, după care amestecul de reacție se răcește la 10—15°C și se diluează cu 2,3 l metanol. Soluția metanolică apoasă de 6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-clormetilpiridină se picură la o soluție de disulfură de sodiu proaspăt preparată din sulfură de sodiu și sulf (1,6 mol sulfură de sodiu și 1,6 mol sulf, în 750 ml apă). Amestecul de reacție se lasă 15—20 h la temperatura camerei, după care precipitatul format (IV) în amestec cu sulf se filtrează, se spală cu apă pînă la liber de clor. Randamentul mediu este de 80—85%.

3. Prepararea clorhidratului bis(6-metil-5-hidroxi-4-hidroximetil-3-metilpiridin)-disulfurii. 0,374 mol (IV) produs brut în amestec cu sulf se suspendă în 600 ml apă, la care se picură timp de 15—20 min 200 ml acid clorhidric pur. Se îndepărtează sulful prin filtrare, iar soluția acidă se concentrează prin distilare la vid, pînă la apariția primelor cristale. După răcire, se filtrează piritinolul brut și se usucă la 40—50°C. Randamentul este de 80%. Produsul se recristalizează din alcool etilic.

4. Analiza cromatografică pe strat subțire a derivatului (III), alături de produșii secundari (VI, VII, VIII). Analiza cromatografică pe strat subțire a produșilor (VI, VII, VIII), rezultați în cursul hidrolizei derivatului (III), s-a făcut pe plăci cu adsorbant silicagel $H_{254}F$ Merck 20×10 cm, 0,250 mm grosime. Faza mobilă cloroform/hexan (80: 20). Tehnica ascendentă unidimensionară în atmosferă nesaturată. Detectare: piroliză (acid sulfuric). Analiza elementară a produșilor izolați a dat următoarele date:

(VI)	$C_{16}H_{18}N_2O_2S_4$	Calculat:	N	7,03%	S	32,16%
	G.M.: 398	Găsit:		6,98		32,85
(VII)	$C_{24}H_{29}N_3O_3S_4$	Calculat:	N	7,85%	S	23,92%
	G.M.: 535	Găsit:		8,00		24,02

Produsul (VIII), obținut sub forma unui clei, nu a putut fi recristalizat și nu i s-a făcut analiza elementară.

Concluzii

Prelucrarea statistică a datelor experimentale și testarea modelului cu interacțiuni a permis obținerea diclorhidratului piritinolului nu numai cu randamente maxime, dar și obținerea unui produs de o puritate farmaceutică corespunzătoare.

S-a stabilit necesitatea hidrolizei diclorderivatului de piridoxină, la o temperatură relativ ridicată, în jur de 80°C, agentul de hidroliză fiind un amestec de metanol-apă.

Bibliografie

1. KRAFT, H., FIEBIG, L. și HOTONY, R., Arz. Forsch. **11**, 1961, p. 922
2. ZIMA, O., SCHORRE, G., Brevet S.U.A. nr. 3010966, 1961.
3. ROGER PHAN-TAN-LUU, „Methodologie de la Recherche Experimetale", 1979. Laboratoire de Prosective Recutionnelle, Aix en Provence.
4. McCASLAND, G., E. KENNETH, L. E., GOTTWALD, L. și FURST, A., J. Org. Chem. **26**, 1962, p. 3541.
5. HUKOVA, H., BALIAKINA, M. B. și GUNAR, B. I., Brevet U.R.S.S. nr. 535299, 1976.
6. MERCK, E., Aktien gesellschaft, Brevet R.F.G. nr. 927666, 1963.
7. BEU, L., FĂRCĂȘANU, I. și BORA, G., Brevet R.S.R. nr. 73004, 1979
8. BEU L., FĂRCĂȘANU, I. și BORA, G., Brevet R.S.R. nr. 72904, 1979.
9. MICHIYA, M., Brevet Japonia, nr. 7319, 1970; C.A. **79**, P 92018u, 1973.
10. KIKUO, A. și MATSUSHIRO M., Brevet Japonia nr. 7322708, 1969; C.A. **80**, P 3389 w 1974.
11. BUTULA, I., IVANISEVIC, L. și PROSTENITZ, M.. Brevet R.F.G. nr. 2414523, 1974.
12. BEU, L., POPA, V., MAIER, L., FĂRCĂȘANU, I. și BORA, G. Brevet R.S.R. nr. 83845, 1982.

Intrat în redacție: 27.XII.1983

recenzii

* * * Colectiv de autori—coordonator SIELER, J. Struktur und Bindung—Aggregierte Systeme und Stoffsystematik-4., durchgesehene Auflage. **Structură și legătură. Sisteme agregate și tratarea sistematică a substanțelor.** Ediția a patra, revăzută. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984. 368 pag.

Cartea continuă volumul 1 al manualului „Structură și legătură. Atomi și molecule", și cuprinde cunoștințe despre sistemele de agregare și despre structura și proprietățile substanțelor. După o concisă prezentare a stărilor de agregare a materiei, sînt descrise cele 4 tipuri-limită de legătură chimică în cristale, teoria rețelelor cristaline și principiul compactării cristalelor. Sînt tratate cristalele ionice, cristalele metalelor, cristalele covalente, cristalele moleculare și relațiile complexe de legătură în cristale. Capitolul al 10-lea este consacrat cristalelor cu lacune iar ultimul capitol al primei părți se referă la sisteme de agregare de ordin inferior. Partea a doua a cărții începe cu un capitol introductiv, după care sînt tratate, în ordinea din sistemul periodic al elementelor, hidrogenul, metalele alcaline, metalele alcalino-pămîntoase, grupa borului, grupa carbonului, grupa azot-fosfor, grupa calcogenelor, grupa halogenilor, grupa gazelor rare și elementele in subgrupe (caracteristicile lor structurale). Un capitol este consacrat bazelor metalurgiei și combinațiilor complexe, după care se continuă prezentarea elementelor cu grupele: scandiu, titan, vanadiu, crom, mangan, fier și platină, cupru, zinc, lantanoide și actinoide. Cartea îl introduce pe cititor în chimia combinațiilor carbonului și cuprinde cunoștințe despre hidrocarburi, conține combinațiile monofuncționale și combinațiile polifuncționale ale carbonului „organic". Capitolul „Substanțe organice naturale și produse ale industriei chimice organice" încheie cartea. Exceptînd primul și ultimul capitol, sînt incluse întrebări pentru controlul însușirii cunoștințelor în fiecare capitol, iar un index de subiecte amplu permite consultarea operativă a cărții. Sînt respectate recomandările de nomenclatură IUPAC. Caracterizată printr-un stil clar și deosebit de concis, cartea este utilă atît studenților ce studiază chimia, cît și specialiștilor cu studii superioare, ca manual de referință.

M. GHERMAN

ROBERT SCHWARTZ
ANIKÓ JUHÁSZ

Sinteza lactonei acidului 3-(3β, 17β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propanoic

C.Z.: 668.537: 54.07: 661.8:713

În lucrare este prezentată o variantă de obținere a lactonei acidului 3-(3β; 17β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propanoic din derivatul corespunzător din seria normală prin contracția ciclului B al scheletului steroidic și caracterizarea intermediarilor, nedescrise în literatura de specialitate.

The paper presents a method of preparing 3-(3β;17β-dihydroxy-B-nor-androst-5-en-17α-il) propanoic acid lactone from the corresponding derivative from the normal series by the contraction of the B ring of the steroidic skeleton and by the intermediates characterization not described in literature so far.

В данной работе описан вариант получения лактона 3-(3β; 17β-дигидрокси-B-нор-андрост-5-ен-17α-ил)пропросановой кислоты из соответствующего производного от нортальной серии контракцией цикла B стероидного скелета. Были анализированы не описанные в литературе промежуточные продукты.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a descris o metodă de preparare a C_{17}-spiro-γ-lactonelor, cum ar fi spironolactona. Un intermediar al acestei sinteze este lactona acidului 3-(3 β, 17 β-dihidroxi-androst-5-en-17α-il) propanoic, care poate să servească și ca substanță de plecare pentru prepararea B-nor-derivatului corespunzător.

Procedeul descris în literatură [2] pentru obținerea acestei lactone pleacă de la 3β-hidroxi-B-nor-androst-5-en-17-ona (I) obținută prin contracția ciclului B al 3β-hidroxi-androst-5-en-17-onei, după una din metodele cunoscute [3—5].

3β-hidroxi-B-nor-androst-5-en-17-ona (I) reacționînd cu iodura de trimetilsulfoxoniu în prezența unei baze tari, cum ar fi hidrura de sodiu sau potasiu, la temperatura camerei, se transformă în 17, 20-epoxi, derivați izomeri. Acești izomeri se pot separa prin cristalizări fracționate sau prin cromatografiere pe coloană. Izomerii separați se pot prelucra paralel în același mod, obținînd izomerii α și β ai γ-lactonei corespunzătoare. În figura 1, este prezentată schematic transformarea izomerului β (II), întrucît se presupune că acesta este izomerul biologic activ.

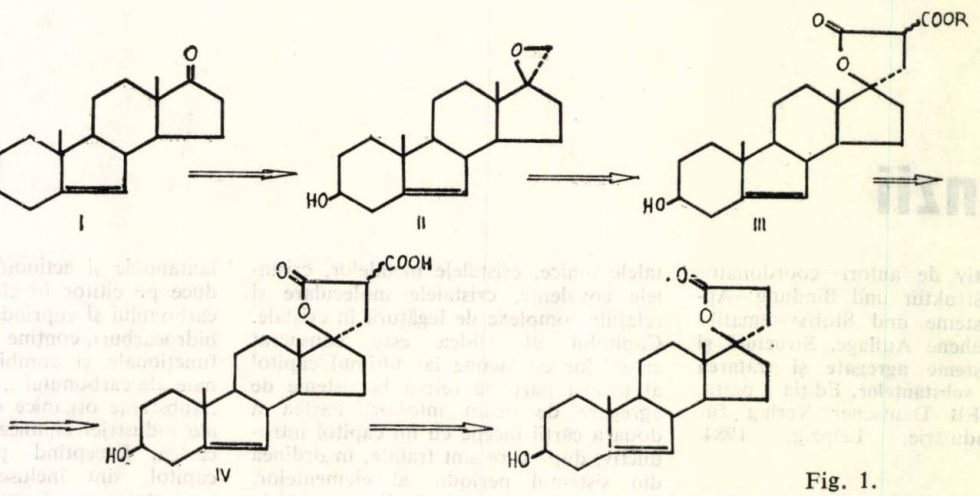


Fig. 1.

17β, 20-epoxi-3β-hidroxi-21-nor-17α-B-nor-pregn-5-ena (II) condensată cu compuși cu grupări metilenice active, ca esterul malonic, esterul acetilacetic etc. în prezența unui agent bazic ca hidrura sau amidura de sodiu sau potasiu, se transformă în lactona (III), substituită în poziția α față de gruparea lactonică cu gruparea esterică, care, după hidroliză (derivatul IV) și decarboxilare, dă lactona (V).

Chim. ROBERT SCHWARTZ și chim. ANIKÓ JUHÁSZ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.

Calea de sinteză din această lucrare (fig. 2) pleacă de la γ-lactona acidului 3-(3β, 17β-dihidroxi-androst-5-en-17α-il)-propanoic (VI). Metoda de contracție a

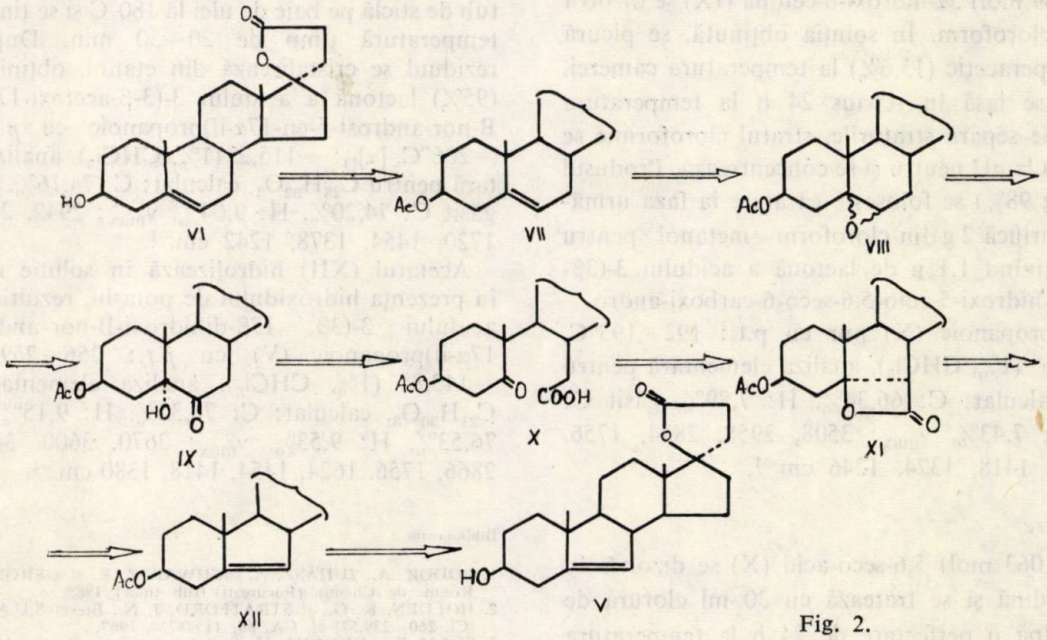


Fig. 2.

ciclului B este analoagă cu cea descrisă de autori pentru alți derivați B-nor-steroidici [6—8].

În prima etapă, se acetilează gruparea 3β-hidroxi a lactonei (VI) (purificată anterior prin recristalizare din acetat de etil, obținînd o substanță de plecare absolut pură cu *p.t.* 190—193°C $[\alpha]_D$: —90° (1%, $CHCl_3$) cu analiza elementară corespunzătoare. Legătura dublă din 3β-acetatul (VII) se epoxidează cu acid peracetic, după care urmează o oxidare a ciclului epoxidic cu anhidridă cromică obținînd 5α-hidroxi-6-cetona (IX). În urma unei oxidări Baeyer-Villiger cu acid peracetic în cloroform, se obține 5,6-seco-acidul (X). Acest acid în piridină la temperatura camerei reacționează cu clorura de benzoil formînd β-lactona (XI). Încercările de purificare a β-lactonei în scopul obținerii datelor analitice au fost fără succes din cauza instabilității pronunțate a substanței. După decarboxilare termică, aceasta se transformă în lactona acidului 3-(3β-acetoxi-17β-hidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propanoic (XII). Hidroliza acestui produs duce la compusul (V).

Partea experimentală

Desfășurarea reacțiilor se controlează prin cromatografie în strat subțire folosind un eluent de benzen : acetonă 4,0:1,0, iar developarea se face cu acid sulfuric 40% și încălzire sub lampă. Spectrele în IR (în cloroform) au fost făcute cu un spectrofotometru tip Specord 75 IR Carl Zeiss Jena. Punctele de topire sînt necorectate.

Acetilare

50 g (0,145 mol) lactonă a acidului 3-(3β, 17β-dihidroxiandrost-5-en-17α-il)propanoic (VI) dizolvată în 100 ml piridină se tratează cu 37,2 ml (0,289 mol) anhidridă acetică. Amestecul se lasă în repaus la temperatura camerei 3 zile, după care se precipită peste apă și gheață. Precipitatul format se filtrează, se spală cu apă și se usucă. Se obțin 60,5 g produs brut. După recristalizare din metanol, se obțin 47 g lactonă a acidului 3-(3β-acetoxi-17β-hidroxi-androst-5-en-17α-il)propanoic (VII) purificat cu *p.t.* 190—192°C, $[\alpha]_D$: —85,2° (1%, $CHCl_3$), randament: 83%.

Epoxidare

46,5 (0,120 mol) acetat (VII) se dizolvă în 200 ml cloroform. La soluția obținută se adaugă 10,2 g acetat de sodiu. La amestecul de reacție se picură 141,7 ml acid peracetic (13,6%) la —10°C. Amestecul se perfectează 3 h la temperatura camerei. După terminarea reacției, controlată cromatografic, se separ straturile. Stratul organic se spală cu soluție saturată de bicarbonat de sodiu și apă la *p*H neutru. După prelucrarea stratului cloroformic, se obțin 49,5 g produs brut. Epoxidul brut se cristalizează din metanol, obținînd 43 g (98%) lactonă a acidului 3-(3β-acetoxi-17β-hidroxi-5,6-epoxi-androstan-17α-il) propanoic (VIII), cu *p.t.* 191—193°C, $[\alpha]_D$: —78° (1%, $CHCl_3$).

Oxidare

41 g (0,101 mol) epoxiderivat (VIII) se dizolvă în 400 ml acetonă. La soluția obținută, se picură 41 ml soluție apoasă de trioxid de crom (15 g CrO_3 și 20 ml H_2O), în așa fel ca amestecul de reacție să se refluxeze ușor. După terminarea picurării, amestecul se mai perfectează 15 min. la temperatura de reflux, după care se precipită peste 2,5 l apă. Precipitatul format se filtrează. După uscare se obțin 31 g (73%) lactonă a acidului 3-(3β-acetoxi-5α; 17β-dihidroxi-6-ceto-androstan-17α-il)propanoic (IX); 2 g din această substanță se purifică trecînd în cloroform prin coloană de silicagel. Reziduul rămas după evaporarea soluției cloroformice se recristalizează din metanol, obținînd 1,5 g (IX) pur, cu p.t.: 265—268°C, $[\alpha]_D$: —91° (1%, $CHCl_3$), analiza elementară pentru $C_{24}H_{34}O_6$, calculat C: 68.87%, H: 8,19%, găsit C: 69,03%, H: 8,84%, ν_{max}: 3600, 3480, 2964, 2888, 1762, 1712, 1456, 1422, 1384, 1366, 1262 cm^{-1}.

Oxidarea Baeyer-Villiger

29 g (0,069 mol) 5α-hidroxi-6-cetonă (IX) se dizolvă în 250 ml cloroform. În soluția obținută, se picură 70 ml acid peracetic (13,6%) la temperatura camerei. Amestecul se lasă în repaus 24 h la temperatura ambiantă. Se separă straturile, stratul cloroformic se spală cu apă la *p*H neutru și se concentrează. Produsul brut (30,1 g 98%) se folosește ca atare la faza următoare. Se purifică 2 g din cloroform—metanol pentru analize, obținînd 1,1 g de lactonă a acidului 3-(3β-acetoxi-17β-hidroxi-5-ceto-5,6-seco-6-carboxi-androstan-17α-il)propanoic (X) pur cu p.t.: 192—193°C, $[\alpha]_D$: + 53,6° (1%, $CHCl_3$), analiza elementară pentru $C_{24}H_{34}O_7$ calculat: C: 66,34%, H: 7,89%, găsit C: 66,01%, H; 7,43%, ν_{max}: 3508, 2958, 2874, 1756, 1702, 1452, 1418, 1374, 1246 cm^{-1}.

Lactonizare

27,5 g (0,063 mol) 5,6-seco-acid (X) se dizolvă în 150 ml piridină și se tratează cu 30 ml clorură de benzoil. După o perfectare de 24 h la temperatura camerei, se precipită peste apă. Se formează un precipitat uleios, care tratat cu eter etilic devine cristalin filtrabil. Se obțin 12 g (45%) 17γ-5,6β-dilactona (XI) cu *p.t.*: aproximativ 170°C (desc.), care se trece din cauza instabilității fără purificare în faza de decarboxilare.

Decarboxilare — hidroliză

12 g (0,028 mol) dilactonă (XI) se încălzesc într-un tub de sticlă pe baie de ulei la 180°C și se țin la această temperatură timp de 20—30 min. După răcire, reziduul se cristalizează din etanol, obținînd 10,2 g (95%) lactonă a acidului 3-(3-β-acetoxi-17β-hidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propanoic cu *p.t.*: 205—206°C, $[\alpha]_D$: −115,2° (1%, $CHCl_3$), analiza elementară pentru $C_{23}H_{32}O_4$, calculat: C: 74,16%, H: 8,66%, găsit C: 74,20%, H: 9,04%, ν_{max}: 2942, 2864, 1754, 1720, 1454, 1378, 1242 cm^{-1}.

Acetatul (XII) hidrolizează în soluție metanolică în prezența hidroxidului de potasiu, rezultînd lactona acidului 3-(3β, 17β-dihidroxi-B-nor-androst-5-en-17α-il)propanoic (V) cu *p.t.*: 256—259°C, $[\alpha]_D$: −143,8° (1%, $CHCl_3$), analiza elementară pentru $C_{21}H_{30}O_3$, calculat; C: 76,32%, H: 9,15%, găsit C: 76,53%, H: 9,53%, ν_{max}: 3670, 3600, 3464, 2930, 2866, 1756, 1624, 1454, 1418, 1380 cm^{-1}.

Bibliografie

1. BODOR, A., JUHÁSZ, A., SCHWARTZ, R. și GERGELY, A., Rev. Roum. de Chemie (București) (sub tipar), 1985.
2. HOLDEN, K. G., și STRATFORD, J. N., Brevet S.U.A. nr. 3300489, (Cl. 260—239.57) cf. CA, **66**, 115887 z, 1967.
3. SORM, F. și DYKOVA, H., Coll. Czech. Chem. Comm., **13**, 1948, p. 407.
4. KNOFF, L., Justus Liebigs Ann. Chem., **647**, 1961, p. 536.
5. JOSKA, J., FAJOKS, J. și SORM, F., Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 1960, p. 1086.
6. SCHWARTZ, R., JUHÁSZ, A. și COLȚEA, P., Rev. Roum. de Chimie **29**, Nr. 9—10, 1985 p. 755.
7. SCHWARTZ, R. și JUHÁSZ, A., Rev. Chim. (București) 35, nr. 11, 1984, p. 992
8. SCHWARTZ, R. și JUHÁSZ, A., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 7, 1981, p. 685.

Intrat în redacție: 18.I.1984

recenzii

N. N. GREENWOOD și A. EARNSHAW: Chemistry of the Elements: **Chimia elementelor.** Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, 1984, 1 542 pag.

Cartea se înscrie ca o contribuție extrem de importantă la răspîndirea și dezvoltarea cunoștințelor de chimie anorganică și de chimie în general.

Față de tratatele obișnuite de chimie anorganică, acest tratat pune pe prim plan proprietățile generale ale elementelor și, în concordanță și prin prisma acestora, tratează relațiile și combinațiile chimice.

Deși la prima vedere tratatul se prezintă ca o carte predominant teoretică, totuși parcurgerea fiecărui capitol în parte relevă faptul că el conține un număr impresionant de date cu privire la proprietățile și comportarea elementelor și a combinațiilor acestora. Dacă se mai adaugă sistematizarea și prezentarea critică a datelor cu care trebuie să fie în concordanță orice teorie, se ajunge la concluzia că acestea constituie un suport material nu numai pentru verificarea teoriilor existente ci și un punct de plecare pentru formularea unor teorii mai cuprinzătoare.

Prin modul de tratare a problemelor chimiei elementelor cartea se prezintă cu un conținut superior tratatelor obișnuite de chimie anorganică, întrucît se ocupă și de aspecte analitice, bioanorganice, organometalice și chiar industriale. Tratatul se remarcă prin forma unitară și logică de organizare a capitolelor și de prezentare a materialului în cadrul fiecărui capitol. Conține materialul grupat în 31 de capitole, în care descrierea urmează strict ordinea stabilită prin sistemul periodic al elementelor, chiar dacă, spre exemplu, elementele grupei a VI-a sînt prezentate în trei capitole: „Oxigenul", „Sulful", și, separat, „Seleniul, Telurul și Poloniul".

Cartea constituie un model de sistematizare a noțiunilor și problemelor. Conține multe date structurale, referitoare la elemente și combinațiile lor, cît și cele mai noi date cu privire la legăturile chimice, întîlnite în cele mai variate cazuri. De altfel materialul prezentat are la bază peste 1 500 referințe bibliografice, extrase din reviste și din tratatele de specialitate.

Prin ansamblul de cunoștințe pe care le conține „Chimia elementelor" se prezintă ca o carte de referință pentru profesori, cercetători și studenți, la aceasta contribuind și modul critic și cuprinzător al prezentării acestui capitol fundamental al chimiei.

P. TRIBUNESCU

LIVIU ONICIU
FLORENTINA CIOMOŞ
IOAN A. SILBERG

Electrosinteza adiponitrilului

II. Influenţa condiţiilor experimentale asupra selectivităţii electrosintezei adiponitrilului

C.Z.: 547.239.2: 541.13

Mecanismul complex al electrosintezei adiponitrilului şi existenţa unor reacţii secundare concurente impun studiul detaliat al factorilor ce influenţează selectivitatea reacţiei, în primul rînd materialul catodic şi anodic, concentraţia de acrilonitril, pH-ul fondului electrolitic, temperatura de lucru, densitatea de curent, compoziţia fondului electrolitic şi convecţia. Aparenta lipsă de stricteţe în alegerea condiţiilor de lucru duce la concluzia că în acest domeniu sînt necesare cercetări multilaterale pentru perfecţionarea soluţiilor tehnice publicate în literatură.

The complex mechanism of adiponitrile synthesis and the existence of concurrent secondary reactions stress the necessity of a detailed investigation of the factors affecting the reaction selectivity, primarily the cathode and anode materials, the concentration of acrylonitrile, the pH of the electrolyte and the convection. The apparent lack of rigidity in choosing the reaction conditions points to the opportunity of multilateral researches in order to improve the disclosed technical solutions.

Комплексный механизм электросинтеза адипонитрила и протекание некоторых побочных конкурентных реакций делают необходимым детальное изучение факторов, влияющих на селективность процесса, в первую очередь материала катода и анода, концентрации акрилонитрила, pH и состава электролитного фона, рабочей температуры, плотности тока, конвекции. Кажущаяся произвольность при выборе рабочих условий приводит к заключению, что в данной области необходимы всесторонние разработки для усовершенствования описанных в литературе технических решений.

Mecanismul deosebit de complex al electrosintezei adiponitrilului, precum şi posibilitatea producerii unei serii de reacţii secundare, inerente procesului, necesită preocupări speciale pentru optimizarea acestei electrosinteze, în vederea utilizării în producţie. În acest scop, se impune luarea în considerare, în primul rînd, a variabilelor cu caracter electrochimic, a căror analiză duce la definirea condiţiilor de lucru ce trebuie respectate.

Pentru a menţine controlul riguros al procesului tehnologic, se impune urmărirea influenţei exercitate de factori electrici, chimici, fizici, mecanici, cum ar fi: materialul catodic şi anodic, concentraţia de acrilonitril, *p*H-ul soluţiei, temperatura de lucru, densitatea de curent, compoziţia electrolitului şi convecţia. Examinarea modului în care aceşti factori influenţează selectivitatea conversiei acrilonitrilului în adiponitril face obiectul acestui articol.

Nota I a apărut în Rev. Chim. nr. 5, 1985, p. 406

Prof. dr. doc. chim. LIVIU ONICIU, Universitatea Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. FLORENTINA CIOMOŞ şi dr. chim. IOAN A. SILBERG, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică, Cluj-Napoca.

1. Materialul catodic şi anodic

Materialul catodic ales trebuie să corespundă unor caracteristici electrice, chimice şi mecanice, precum şi unor cerinţe economice. Astfel, catodul trebuie să fie inert în mediul electrolitic, la potenţialul de −1,6 V/EHN, la care se lucrează, trebuie să prezinte caracteristici mecanice bune şi anduranţă cerute de reproductibilitatea performanţelor şi să aibă conductibilitatea electronică ridicată. În acelaşi timp, catodul trebuie să prezinte o supratensiune mare la descărcarea hidrogenului, pentru a nu permite acestuia să se descarce înaintea reducerii acrilonitrilului şi să prejudicieze randamentul faradaic al electrosintezei.

Materialele catodice cel mai frecvent utilizate sînt: plumbul [1—7], mercurul [8—10], cadmiul [11—13] şi grafitul de mare puritate [14—16].

În faza incipientă a electrosintezei adiponitrilului, s-a folosit frecvent un catod de mercur, deoarece acesta prezintă supratensiune maximă la degajarea hidrogenului. Cu timpul, din cauza toxicităţii, manipulării dificile şi considerentelor economice, mercurul a fost înlocuit cu alte materiale.

Catozii de grafit se confecţionează greu, nu prezintă rezistenţă mecanică şi anduranţă satisfăcătoare şi, dacă nu sînt îndeajuns de puri, nici reproductibilitatea suprafeţei active nu este mulţumitoare.

Cadmiul este adesea menţionat în literatură, cu toate că prezintă o supratensiune de descărcare a hidrogenului mai mică decît plumbul. Atrage atenţia faptul că electrodul de cadmiu se recomandă, aproape exclusiv, depus pe oţel în strat subţire, deşi este cunoscut că, în condiţiile electroreducerii, cadmiul se dizolvă, cu formarea bis-cianoetilcadmiului.

Întocmind un bilanţ al avantajelor şi dezavantajelor prezentate de diferite materiale catodice, în cercetările efectuate autorii au optat pentru plumb, care prezintă o supratensiune de degajare a hidrogenului relativ ridicată, o anduranţă şi reproductibilitate satisfăcătoare şi un cost modest. Rezistenţa lui mecanică lasă de dorit, dar poate fi remediată prin fixarea pe un suport de oţel sau alte materiale.

Nu trebuie să se omită faptul că structura materialului catodic va fi astfel aleasă încît să prezinte proprietăţi electrosorbtive de compromis pentru speciile implicate în electrohidrodimerizare: molecula monomerului trebuie să rămînă adsorbită pe suprafaţa catodului pînă la desăvîrşirea electronării şi a transformării în intermediarul anionic corespunzător, după care acesta din urmă se desoarbe dimerizînd în faza de volum a electrolitului. Prin menţinerea unui echilibru între cele două tendinţe opuse se pot diminua reacţiile secundare. În literatura de specialitate, problemei electrosorbţiei i s-a acordat un spaţiu restrîns [17], dar implicaţiile ei impun studii suplimentare.

Asemeni catodului, anodul va trebui să prezinte o serie de caracteristici corespunzătoare mediului în care se lucrează. Astfel, el se va caracteriza printr-o supratensiune scăzută pentru degajarea oxigenului şi, în acelaşi timp, nu va introduce în electrolit (prin dizolvare anodică) ioni de Ag, Fe, Cu etc. pe care după depunere la catod hidrogenul se descarcă cu supratensiune neglijabilă. Dacă, totuşi, aceşti ioni apar în soluţia din reactorul electrochimic fără separator interpolar, ei pot fi făcuţi inofensivi cu ajutorul unor agenţi complexogeni, cum ar fi EDTA [12].

Anodul trebuie să prezinte, şi el, o bună conductibilitate electrică, pentru a se evita căderi ohmice suplimentare care ar putea micşora randamentul energetic şi mări consumul specific. Pentru evitarea degradării, anodul trebuie să aibă o rezistenţă mecanică şi o anduranţă corespunzătoare. Pentru inhibarea coroziunii anodului se utilizează o serie de săruri ale acizilor polifosforici $n\text{-}H_3PO_4(n-1)H_2O$ (unde $n = 2-100$) sau polimetafosforici $H_nP_nO_{3n}$ ($n = 2-100$) [18].

Anozii cei mai frecvent utilizaţi sînt cei de oţel [11–13, 19], oxizi de fier [14–16], aliaje de plumb [1–7] şi bioxid de plumb depus pe grafit [20]. Firma Asahi menţionează adesea utilizarea unor metale nobile, ca: platina, paladiul [2–4], sau în afară de acestea titanul [28] în reactoarele cu separator interpolar. Avantajele tehnologice ale acestor anozi sînt evidente, dar costurile de investiţii sînt prohibitive. Mai puţin utilizat, dar cu performanţe bune, este anodul de nichel [21]. Deosebit de rezistenţi la coroziune sînt anozii din aliaje de plumb (Pb-Sb, Pb-Tl, Pb-Ag sau Pb-Sb-Ag).

Din păcate, însă, mărirea rezistenţei anticorosive a anodului se realizează în dauna randamentului faradaic, deoarece prezenţa unor metale provenind de la elementele de aliere (Ni, Ag, Fe) facilitează descărcarea hidrogenului.

Acest inconvenient poate fi înlăturat prin utilizarea unor reactoare electrochimice cu separator interpolar [4, 7]. Dar, odată cu introducerea separatorului interpolar, se produce o cădere ohmică suplimentară, care defavorizează bilanţul energetic; concomitent apar probleme constructive, de asigurare a circulaţiei separate şi a echilibrării anolitului şi catolitului.

2. Concentraţia acrilonitrilului

O neconcordanţă a datelor din literatură se constată şi la alegerea valorii optime a concentraţiei de acrilonitril. După cum se ştie, solubilitatea acrilonitrilului în apă este relativ scăzută (la 25°C, aproximativ 70 g/l). Luînd în considerare mecanismul reacţiei de electrohidrodimerizare, se observă că, la concentraţii prea mari de acrilonitril, sînt favorizate reacţiile de polimerizare. Pe de altă parte, la concentraţii prea mici, scade probabilitatea ca anionul intermediar să întîlnească, în imediata vecinătate a electrodului, o moleculă neutră de acrilonitril, pentru a dimeriza şi se creează condiţii favorabile pentru protonarea intermediarului, obţinîndu-se mult propionitril. Dovada acestor afirmaţii se poate găsi în cercetările efectuate de firma Philips Petroleum [22] fig. 1.

Se constată că, în linii mari, s-au adoptat două direcţii de lucru, aparţinînd pe de o parte grupei de cercetare de la firma Monsanto [1, 3, 8, 9, 13], unde se preferă concentraţii de acrilonitril mai mari de 10% şi, pe de altă parte, cele aparţinînd firmei Asahi [11, 23, 24], unde concentraţiile de lucru sînt mai mici de 7%. Tomilov şi colaboratorii, alegînd varianta a doua, au scăzut solubilitatea acrilonitrilului sub 7% prin „salting out" cauzat de prezenţa unor săruri liotrope, cum ar fi sulfatul de tetrametilamoniu, obţinînd randamente mari (81%) pe catozi de grafit [25].

Concentraţia de acrilonitril poate fi mărită fie prin adaos de compuşi care generează efect „salting in", fie prin utilizare de cosolvenţi: acetonitril, izopropanol sau dimetilformamidă [23, 26, 29]. Efectul „salting in" poate fi produs de unele săruri cuaternare de amoniu cum ar fi etilsulfatul de tetraetilamoniu.

3. *p*H-ul fondului electrolitului

Urmărind mecanismul reacţiei de electrohidrodimerizare, se observă că un *p*H puternic acid favorizează formarea propionitrilului, hidrogenului şi hidroliza acidă a nitrililor existenţi în soluţia de electrolit [2, 4], în timp ce la extrema puternic bazică [26] au loc reacţiile de cianoetilare şi hidroliza bazică a nitrililor existenţi. Autorii conchid că, în general, valorile extreme trebuie evitate (tabelul 1).

Majoritatea producătorilor de adiponitril lucrează la valori de *p*H ce converg spre cel neutru. La con-

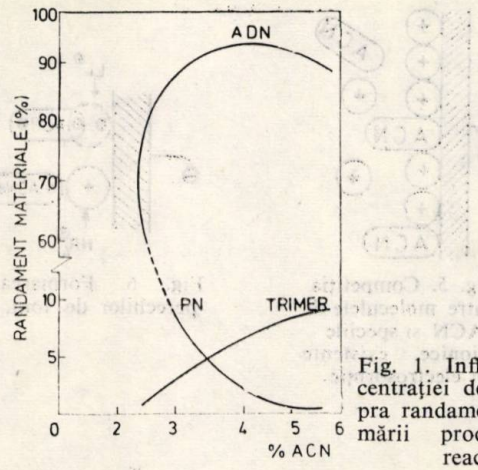


Fig. 1. Influența concentrației de ACN asupra randamentului formării produșilor de reacție.

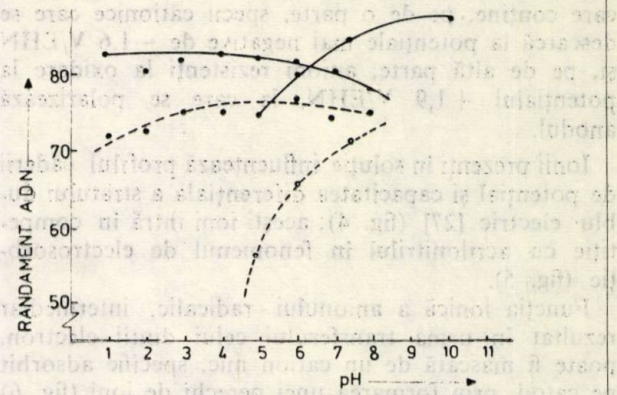


Fig. 2. Dependența randamentului de ADN de valoarea *p*H-ului:
o—o catod de mercur; •—• catod de grafit; —— randament de produși; – – – randament de curent

trolul *p*H-ului trebuie luat în considerare faptul că în stratul de difuzie catodic *p*H-ul poate să crească brusc, din cauza procesului catodic:

$$2CH_2 = CH-CN + 2H_2O + 2e^- \rightarrow NC(CH_2)_4CN + 2HO^-$$

În figura 2 se poate urmări dependența randamentului de adiponitril de *p*H-ul soluției pe catozi de mercur și grafit [27]; se observă că, pe catodul de mercur în domeniul slab acid, randamentul scade brusc, pe cînd la grafit se înregistrează o constanță a randamentului într-un domeniu larg de *p*H (pînă la *p*H = 1).

4. Temperatura de lucru

Creșterea temperaturii mărește conductanța electrolitului și, implicit, randamentul electric, dar, în același timp, favorizează multiplele reacții secundare, micșorînd puternic selectivitatea. De aceea, se impune găsirea unui compromis între cele două efecte, și astfel se explică domeniul de temperatură cuprins în intervalul 30—60°C [2, 4, 7, 20, 23]. Totuși, T o m i l o v și alți cercetători sovietici [11, 25] indică, pentru obținerea unei bune selectivități, domeniul de temperatură 18—20°C, pentru a cărui menținere se recurge la o răcire puternică cu solă (procedeu complet neeconomic); un brevet japonez [7] menționează o selectivitate de 81% pentru intervalul de temperatură de 15—18°C.

5. Densitatea de curent

Spre deosebire de alte electrosinteze, densitatea de curent nu joacă un rol decisiv în electrosinteza adiponitrilului, ea fiind, în general, dependentă de condițiile de lucru: compoziția electrolitului, activitatea electrocatalitică a catodului, transferul de masă, potențialul de lucru etc. Astfel se explică faptul că randamentele sînt comparabile într-un domeniu larg de densități de curent (0,01—1,28 A/cm²).

În figura 3 [28] se ilustrează variația concentrației produșilor de reacție în funcție de densitatea curentului; se observă creșterea concentrației de propionitril cu densitatea de curent.

În literatură sînt menționate și densități de curent foarte mici [2], cînd degajarea hidrogenului este inhibată și cînd se atinge un randamcnt electric de 81%, favorizînd productivități scăzute. Cele mai economice valori se situează între 0,1 și 1 A/cm², corespunzător unor consumuri energetice specifice cuprinse între 1,5 și 5 kWh/kg adiponitril [1—3, 11].

6. Compoziția fondului electrolitic

În compoziția soluției de electrolit, pe lîngă reactant (acrilonitrilul) și produșii de reacție (adiponitrilul, propionitrilul, bis-cianoetileterul, oligomeri etc.), se află o serie de adaosuri, cum sînt: săruri cuaternare de amoniu, cosolvenți, emulgatori, inhibitori de polimerizare și de coroziune și agenți complexogeni pentru fixarea unor ioni de metale ce constituie impurități.

Compoziția complexă a soluției de electrolit [1, 2, 4, 7, 11, 30] asigură, simultan, o conductanță bună, mărirea solubilității acrilonitrilului, protejarea sărurilor cuaternare de amoniu și evitarea sau micșorarea coroziunii electrozilor și a polimerizării.

Astfel, soluția de electrolit utilizată se prezintă sub forma unei emulsii alcătuite dintr-o fază organică

Tabelul 1

Firma	Catod	Anod	*p*H	Temp., °C	*i*, A/cm²	E_B, V	r_c, %	r_e, %
Monsanto	Pb	aliaj Pb	7—10	25—60	0,05—0,5	5—20	90	80
Asahi	Cd Pb	oțel Pb/Sb	3—9	30—50	0,1—1	3—5	92	88
BASF	C	PbO_2/C	4—8	30—50	0,02—1	4—8	92	82
UCB	C	oxizi de Fe	7—9	10—20	0,05—0,2	6—7	83	92

bogată în acrilonitril și adiponitril și o fază apoasă care conține, pe de o parte, specii cationice care se descarcă la potențiale mai negative de −1,6 V/EHN și, pe de altă parte, anioni rezistenți la oxidare la potențialul +1,9 V/EHN, la care se polarizează anodul.

Ionii prezenți în soluție influențează profilul căderii de potențial și capacitatea diferențială a stratului dublu electric [27] (fig. 4); acești ioni intră în competiție cu acrilonitrilul în fenomenul de electrosorbție (fig. 5).

Funcția ionică a anionului radicalic, intermediar rezultat în urma transferului celui dintîi electron, poate fi mascată de un cation mic, specific adsorbit pe catod, prin formarea unei perechi de ioni (fig. 6) care se comportă radicalic dînd reacții în lanț nedorite. Un cation mare, cu o sarcină specifică mică, neutralizează doar parțial sarcina anionului radicalic și nu caracterul de specie anionică a intermediarului.

Din studiile de voltametrie ciclică s-a observat că dipol-momentele moleculare ale speciilor implicate sînt mărite sau, dacă lipsesc, sînt induse de cîmpul electric de la interfață (fig. 7).

Fixarea apei pe suprafața catodului (factor ce influențează viteza etapelor consumatoare de H^+) este controlată, de asemenea, de natura cationilor prezenți în sistem. Astfel, cationii mici puternic hidratați (fig. 8) aduc în imediata vecinătate a electro-

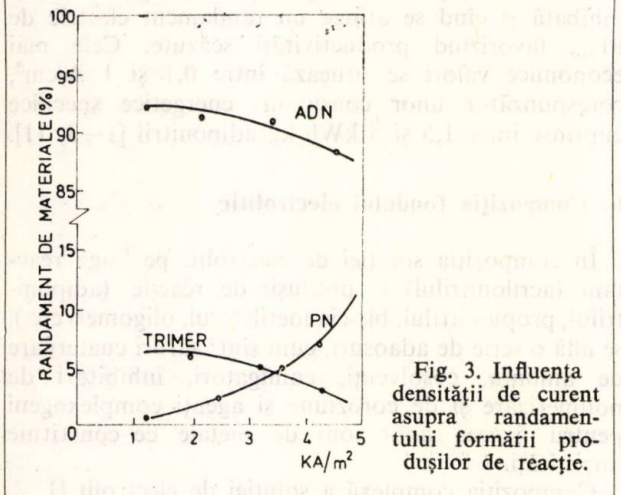


Fig. 3. Influența densității de curent asupra randamentului formării produșilor de reacție.

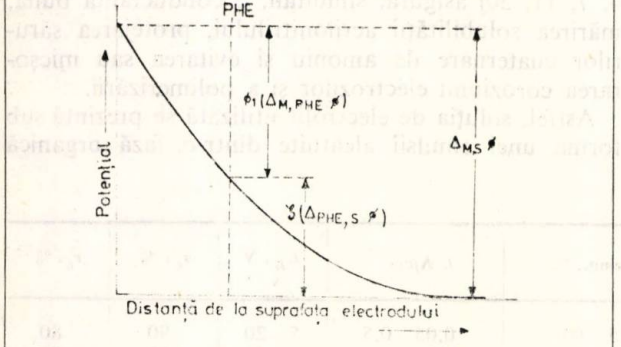


Fig. 4. Profilul căderii de potențial în stratul dublu electric:

PHE — plan Helmholtz exterior; ζ — potențial electrocinetic; Φ_1 — cădere de potențial metal—PHE; *M* — metal; *S* — soluție.

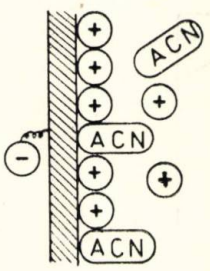


Fig. 5. Competiția dintre moleculele de ACN și speciile cationice existente în electrosorbție.

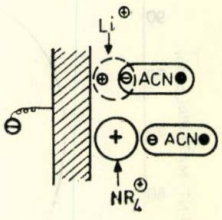


Fig. 6. Formarea perechilor de ioni.

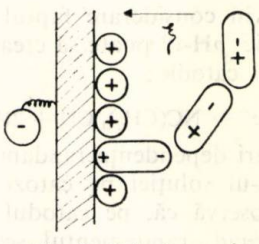


Fig. 7. Orientarea și polarizarea ACN.

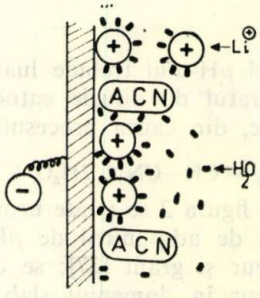


Fig. 8. Efectul sferelor de hidratare ale ionilor mici.

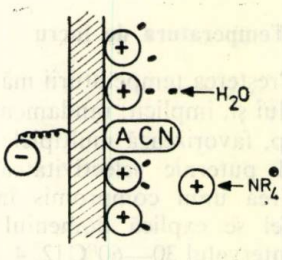


Fig. 9. Efectul sferelor de hidratare ale ionilor voluminoși.

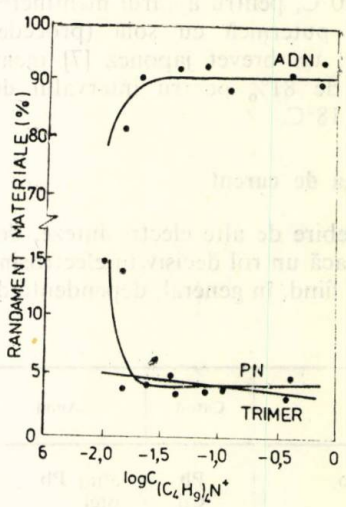


Fig. 10. Efectul concentrației de sare de tetra-*n*-butilamoniu asupra randamentului formării produșilor de reacție.

dului şi, implicit, în apropierea moleculelor de acrilonitril adsorbit un număr mare de molecule de apă.

Dimpotrivă, după cum se vede din figura 9, cationii voluminoşi (de exemplu NR_4^+) slab hidrataţi creează, după electrosorbţia lor pe catod, un strat practic anhidru în vecinătatea acestuia, reducînd probabilitatea transferului de protoni către intermediarul anionic.

S-au experimentat concentraţii variate ale sărurilor cuaternare de amoniu şi se preferă concentraţiile mici, pentru a se evita dificultăţile ce apar la separarea produşilor de reacţie.

De exemplu, în reactoarele electrochimice cu fante capilare produse de firma B.A.S.F. [29], s-au obţinut randamente de 92% adiponitril la concentraţii de 0,1% sare cuaternară de amoniu.

În figura 10 se poate urmări efectul concentraţiei de sare de tetra-*n*-butilamoniu asupra produşilor de reacţie [22].

În literatură se menţionează utilizarea unui amestec de mai multe săruri cuaternare de amoniu (de exemplu: săruri de tetrametil- şi tetraetilamoniu) [31] randamentele fiind superioare celor înregistrate cu o singură sare cuaternară de amoniu.

Adeseori, pentru îmbunătăţirea conductanţei, alături de sărurile cuaternare de amoniu, avînd şi efecte de creştere a solubilităţii acrilonitrilului, se utilizează şi ioni cu volume mici, dar cu mobilităţi mari (Li^+, Na^+, K^+ etc.). În figura 11 se poate urmări influenţa concentraţiei ionilor potasiu asupra distribuţiei produşilor de reacţie [31].

Concentraţia de adiponitril creşte în funcţie de natura cationului electrolitului în modul următor [32]:

$$Li^+ < Na^+ < Et_3NH^+ < Me_4N^+ < Bu_4N^+ + Et_4N^+$$

Protejarea sărurilor cuaternare de amoniu împotriva oxidării anodice se realizează în prezenţa unor cantităţi infime de hexametilendiamină generată *in situ*, sau prin adaos de NH_3 sau izopropanol, uşor oxidabili [6].

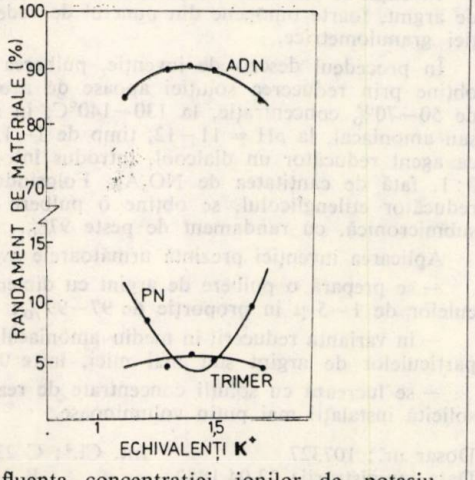


Fig. 11. Influenţa concentraţiei ionilor de potasiu asupra distribuţiei produşilor de reacţie.

Evitarea sau diminuarea reacţiilor de polimerizare este posibilă cu adaos de inhibitori de polimerizare (α-naftilamina, NH_3, CO etc.) [6]; aceleaşi efecte se obţin şi dacă se îndepărtează compuşii carboxilici rezultaţi prin hidroliză [33].

Rolul de solvent al apei din electrolit este concurat de capacitatea sa protogenă şi, de aceea, o concentraţie mare de apă favorizează formarea propionitrilului, iar conţinutul modest de protoni (datorat concentraţiei mici de apă) favorizează polimerizările. Conţinutul de apă este în funcţie de natura speciilor electrosorbite pe catod şi de starea interfeţei catod/electrolit (prelucrări anterioare, potenţial etc.).

7. Convecţia

Deoarece soluţia electrolitică este de fapt o emulsie, este necesară menţinerea componenţilor în stare dispersă, ceea ce impune fie o convecţie forţată (agitare), fie utilizarea unor emulgatori care, din nefericire, impurifică produsul final.

Convecţia forţată asigură o bună omogenizare a emulsiei şi, în acelaşi timp, o concentraţie optimă de acrilonitril în stratul de difuziune, precum şi depolarizarea electrozilor, un transfer de căldură şi un transport de masă bune, toate concurînd la evitarea controlului difuziv, al vitezei de reacţie. Soluţia unanim aleasă pentru convecţia forţată o constituie circularea continuă a soluţiei cu ajutorul pompelor. Viteze de curgere mici facilitează stagnarea produşilor de reacţie la suprafaţa electrodului şi, prin urmare, polimerizarea lor, iar viteze prea mari stînjenesc reacţia bielectronică şi, deci, formarea intermediarului anionic, esenţial pentru electrohidrodimerizare.

De aceea, în literatură, pentru atingerea condiţiilor optime de alimentare se recomandă viteze liniare de circulare de 1—2 m/s [1, 7, 34].

Prin prisma celor discutate este foarte instructivă examinarea datelor publicate referitoare la condiţiile în care se efectuează electrosinteza adiponitrilului la scară industrială.

În tabelul 1 se prezintă sinoptic parametrii de funcţionare şi unele date referitoare la materialele electrodice utilizate de marile firme producătoare de adiponitril, prin electrohidrodimerizarea acrilonitrilului.

Existenţa unor paliere relativ largi de valori compatibile cu randamente ridicate, în cazul multor parametri, precum şi divergenţele de opinii ilustrate de tabelul 1 şi de analizele comparative prezentate în acest articol conduc la concluzia că în acest domeniu nu s-a spus încă ultimul cuvînt, fiind necesare şi oportune cercetări multilaterale la diferite niveluri, pentru perfecţionarea soluţiilor tehnice existente. Un rol deosebit îl au aspectele de inginerie tehnologică ale electrosintezei propriu-zise şi ale prelucrării produsului brut de electroliză (laturi strîns corelate), care vor constitui obiectul unui alt articol.

Bibliografie

1. FIGEYS, M. şi FIGEYS, H. P., Tetrahedron **24**, 1968, p. 1097.
2. TSVETKOV, M. A., KOVALCHUK, E. P şi DMITRUK, A. P., Visn. Lviv. Univ. Ser. Khim., 1971, p. 50.
3. BAYBUTT, P., GUEST, M. F. şi HILLIER, I. H., Mol. Phys., **25**, 1973, p. 1625.
4. KUSHIBIKI, N., IRIE, M. şi HAYASHI, K., Hokkaido Daigaku Kenkyu Hokoku, 1972, p. 149; C.A. 79,25375 v, 1973.
5. FINKELSHTEIN, A. V. şi KLYAEV, V. I., Tr. Sibirsk. Tehnol. Inst. 1963, p. 106, C.A. **61**, 12955 e, 1964.
6. CHAMBERS, K., COLLINSON, E. şi DAITON, F. S., Chem. Commun., 1966, p. 498.
7. FUNT, L. B. şi CAHSU, L., Polymer, **20**, 1979, p. 81.
8. GILLET, I. E., Chem. Ing. Tech., **40**, 1968, p. 573.
9. GILLET, I. E., Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 2919.
10. BAIZER, M. M., Brevet Franţa 1328327, 1963.
11. LAMY, E., NADJO, L. şi SAVEAUT, J. M., J. Electroanal Chem. Interfacial Electrochem., **42**, 1973, p. 189.
12. PETROVICH, J. P., BAIZER, M. M. şi RIORT, M., J. Elcctrochem. Soc. **116**, 1969, p. 749.
13. ROMANIN, A. M., Chem. Ind. Milano, **55**, 1973, p. 432.
14. TOMILOV, A. P., VARSHAVSKII, S. L. şi KNUNYANTS, I. L., Brevet Anglia, 1089707, 1971.
15. MAKAROCHKINA, S. M. şi TOMILOV, A. P., Z. Obs, Him. **40**, 1970 p. 676.
16. TOMILOV, A. P., FYOSHIN, M. YA. şi SMIRNOV, V. A., Elektrohimiceski Sintez Organiceskih Vescestv, Ed. ,,Himiia'' Leningrad, 1976 p. 1940.
17. TRIFONOV, A., POPOV, T. S. şi IORDANOV, B., J. Mol. Struct., **15**, 1973, p. 257.
18. FEOKTISTOV, L. G., TOMILOV, A. P. şi SEVASTYANOVA, I. G., Electrohimiia, **1**, 1965, p. 1300.
19. BECK, F., Ber. Bunsenges, Phys. Chem., **72**, 1968, p. 380.
20. TYSSEE, D. A., WAGENKNECHT, J. H. şi BAIZER, M. M., Tetrahedron Lett., 1972, p. 4809.
21. TOMILOV, A. P. şi SEVASTYANOVA, I. G., Electrohimiia, **4**, 1968, p. 1134
22. ASAHARA, T., HAYANO, SH. şi SENO, M., Denki Kagaku, **35**, 1967, p. 882 C.A. **69**, 24017 m, 1968.
23. NONAKA, S. şi SEKINE, T., Denki Kagaku, **39**, 1971, p. 29, C.A. **75**, 29263 x, 1971.
24. MARTIROSYAN, A. G., MARTIROSYAN, A. P. şi TEODORADZE, G. A., Uch. Zap. Erevan. Unst. Estestv., **1**, 1978, p. 76—81, C.A. **90**, 31041 b, 1979.
25. TOMILOV, A. P., FEODOROVA, L. A. şi KLIMOV, V. A., Electrohimiia, **4**, (10), 1968, p. 1264.
26. MARTIROSYAN, A. G., MARTIROSYAN, A. P. şi TEODORADZE, G. A., Arm. Khim. Zh., 31 (12), 1978, p. 922, C.A. **90** 210499 d, 1979
27. BAIZER, M. M., Brevet Franţa, 82591, 1964.
28. DAVIS, D. şi SILOAN, J., Brevet Franţa, 1.399.371, 1965.
29. MONSANTO CO. NETH. APPL., 6400836, C.A. **62** 6155 c, 1965.
30. VAN. EUGEN, C., HENDRIC, A. şi RAMOUILLE, T. Chem. Ind, Genie. Chim., **104**, 1979, p. 71.
31. SLOAN, W. J., DAVIS, D. D., Brevet Belgia, 649625, C.A. **69**, 76685 x 1968.
32. KERN, W. şi GAAST, N., Makromol. Chem., **10**, 1959, p. 202.
33. ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. Ltd., Brevet Franţa, 1503244, 1968.
34. ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. Ltd., Brevet Franţa, 1531738, 1969.

Intrat în redacţie: 22'II'1984

brevete

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA ETERULUI *o-terţ*-BUTILDECILAMILIC

Brevet R.S.R. nr. 83722

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea eterului *o-terţ*-butildecilamilic, intermediar în sinteza analogului feromonului insectei dăunătoare verzei *Mamestra brasicae* (buha verzei).

Prin produsul descris în invenţie, eterul *o-terţ*-butildecilamilic se prepară din alcool amilic, la care se adaugă soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 50%, bromură de tetrabutilamoniu şi apoi, în picături, 1-bromdecanol-10-*terţ*-butileterul. Amestecul se agită timp de 15 h, la 80°C.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— randament cantitativ;

— puritate ridicată a produsului;

— purificare simplă a produsului.

Dosar nr.: 105769
Data înregistrării: 11.11.1981
Data publicării: 30.05.1984

Int. Cl.[3]: C 07 C 41/01
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

PROCEDEU DE OBŢINERE A PULBERII DE ARGINT

Brevet R.S.R. nr. 83783

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a pulberi de argint, foarte omogene din punctul de vedere al repartiţiei granulometrice.

În procedeul descris de invenţie, pulberea de argint se obţine prin reducerea soluţiei apoase de azotat de argint de 50—70% concentraţie, la 130—140°C, în mediu neutru sau amoniacal, la *p*H = 11—12, timp de 1—1,5 h, folosind ca agent reducător un dialcool, introdus într-un raport de 3:1, faţă de cantitatea de NO_3Ag. Folosindu-se ca agent reducător etilenglicolul, se obţine o pulbere cu granulaţie submicronică, cu randament de peste 97%.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— se prepară o pulbere de argint cu dimensiunile particulelor de 1—5 μ în proporţie de 97—99%;

— în varianta reducerii în mediu amoniacal, dimensiunile particulelor de argint sînt mai mici, între 0,1 şi 0,5 μ;

— se lucrează cu soluţii concentrate de reactivi, ceea ce solicită instalaţii mai puţin voluminoase.

Dosar nr.: 107327
Data înregistrării: 22.04.1982
Data publicării: 30.04.1984

Int. Cl.[3]: C 22 B/04// B 22 F 9/16
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

MARIAN DINU

Răşini schimbătoare de ioni în soluţii acide de cloruri concentrate

C.Z.: 661.183.123

S-a studiat fixarea pe răşina anionică Dowex 1.8 a nichelului, a fierului, a cobaltului şi a cuprului, în soluţii acide de HCl saturate în $NiCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ şi, respectiv, $CuCl_2$. Rezultatele din soluţii concentrate s-au comparat cu adsorbţia acestor elemente în stare de urme în soluţii de HCl. S-a studiat şi fixarea unor elemente impurităţi în aceste medii concentrate, cu scopul eliminării lor prin cromatografie de răşini schimbătoare de ioni.

The paper studies the fixation on Dowex 1·8 anionic resin of nickel, iron, cobalt and copper in HCl saturated acid solutions in $NiCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ and $CuCl_2$, respectively. The results from concentrated solutions were compared with the adsorption of these elements as traces in HCl solutions. The fixation of some impurities in these concentrated media are investigated, too, in order to eliminate them by chromatography of ions exchanging resins.

Было изучено отложение на анионной смоле Dowex 1·8 никеля, железа, кобальта и меди в кислых растворах HCl, насыщенных $NiCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ и, соответственно, $CuCl_2$. Результаты в концентрированных растворах сравнивались с адсорбцией этих элементов в состоянии следов в растворах HCl. Изучалась также фиксация некоторых элементов загрязнителей в этих концентрированных средах, с целью их удаления методом хроматографии на ионообменных смолах.

Tehnicile schimbătorilor de ioni ocupă din ce în ce mai mult un loc important în cercetare şi industrie. Dezvoltarea acestor ramuri ale chimiei a luat un avînt considerabil, datorită posibilităţilor de fabricare a răşinilor schimbătoare de anioni sau cationi [1—3].

În anii care au urmat primelor descoperiri, se constată o creştere exponenţială a numărului publicaţiilor privind acest subiect.

Aplicaţiile schimbătorilor de ioni sînt numeroase şi diverse: studiul fundamental al proprietăţilor soluţiilor, cataliza reacţiilor organice şi minerale, separări şi purificări. Acest ultim domeniu este cel mai important şi mai vast. Separările se bazează pe diferenţa de comportare a constituenţilor unui amestec faţă de răşina utilizată. Această diferenţă de comportare provine fie din fenomene de repartiţie prin echilibru Donnan, fie prin fenomene de schimb ionic caracterizate printr-o constantă de echilibru.

Separările prin răşini schimbătoare de ioni pot fi aplicate în scopuri analitice sau de preparare.

Adsorbţia ionilor metalici pe răşini anionice a fost tratată teoretic în soluţii pure şi la diluţie infinită [6—9].

Purificarea unor soluţii concentrate în cloruri de Fe, Ni, Co şi Mn [10—15] acide sau neutre, prin tehnica cromatografiei schimbătorilor de ioni, a pus problema studierii adsorbţiei de către răşină a unor impurităţi [5, 16].

Se numeşte cation-impuritate elementul în concentraţie mică din soluţie, sub 100 mg/l, şi care constituie impuritatea de eliminat în procesul de purificare. Se ştie că fixarea acestuia pe răşină se face fie sub formă de cation, fie sub formă de complex.

Se numeşte cation metalic de bază elementul ce saturează soluţia şi constituie metalul de purificat.

Definiţii şi tehnica experimentală

Coeficientul de partaj

Se consideră repartiţia totală a elementului între soluţia S şi răşina R. Repartiţia se poate prezenta grafic prin curbe de concentraţie totală C_R a elementului în răşină (mmoli/g răşină uscată), în funcţie de concentraţia totală C_S a elementului în soluţie (mmoli/ml) (fig. 1).

La echilibru se defineşte coeficientul de repartiţie $\varnothing_M$ a elementului M prin raportul:

$$\varnothing'_M = \frac{C_R}{C_S}$$

$\varnothing'_M$ reprezentînd, pentru o concentraţie dată, panta dreptei ce uneşte originea curbei de partaj cu un punct de pe ea cu abscisa C_S. Dacă repartiţia nu este liniară,

Dr. ing. MARIAN DINU, Centrala Industrială pentru Mecanică Fină şi Scule — Bucureşti.

coeficientul $\varnothing_M$ variază cu C_S. Se numeşte coeficient-limită de repartiţie λm valoarea coeficientului $\varnothing_M$ pentru soluţii la diluţie infinită; acesta este tangenta la curbă în origine:

$$\operatorname{tg} \alpha = \lambda m$$

Coeficientul-limită de repartiţie astfel definit se numeşte, de asemenea, şi coeficient-limită de repartiţie masic (se raportează la masa de răşină uscată), iar λv, coeficient volumic de repartiţie, care se raportează la volumul de răşină umedă definit:

$$\lambda v = \frac{\text{cantitatea de element absorbit în 1 ml răşină umedă}}{\text{cantitatea de element conţinut în 1 ml soluţie}}$$

λv şi λm sînt legate prin relaţia:

$$\lambda v = \delta \lambda_m$$

în care δ reprezintă factorul de densitate, masa de răşină ce corespunde la 1 ml răşină umedă.

Pentru studiul adsorbţiei elementelor în stare de urme în diferite medii s-a adoptat valoarea λ_v, atunci cînd se utilizează răşina anionică Dowex 1×8, şi valoarea λ_m, cînd se utilizează răşina cationică Dowex 50 w $\times$ 8. Valoarea δ pentru răşina Dowex 1×8 este aproximativ constantă şi egală cu 0,44, în timp ce la răşina Dowex 50 w $\times$ 8, ea variază foarte mult de la un mediu la altul, aşa cum se va arăta mai departe.

Coeficient de eluţie

Adsorbţia se poate, de asemenea, exprima şi prin coeficientul de eluţie E a unui element, definit prin ecuaţia [4, 5]:

$$E = \frac{l \times A}{V},$$

l fiind distanţa parcursă de maximul unei benzi (zona de adsorbţie a elementului), după ce un volum

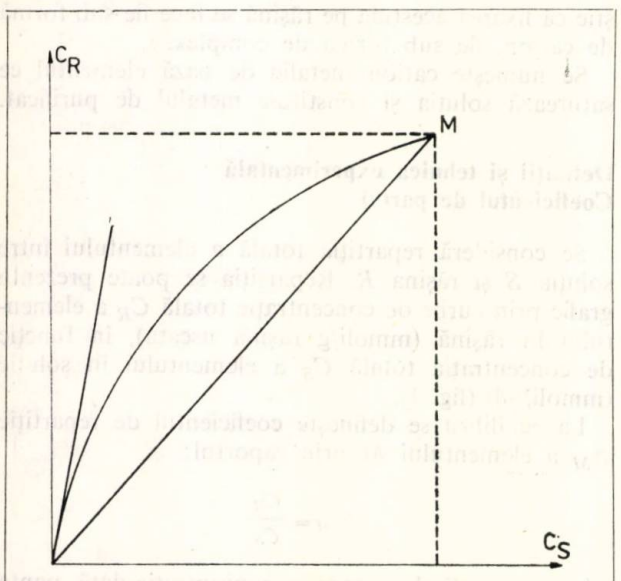


Fig. 1. Variaţia cantităţii de element adsorbit pe răşină în funcţie de concentraţia în soluţie.

V de eluat a traversat o coloană de răşină cu secţiunea A.

Coeficientul de eluţie E măreşte viteza de deplasare a elementului, comparativ cu cea a soluţiei de eluat:

$$V = \frac{dl}{dt} = \frac{D}{A} \cdot E$$

în care D este debitul soluţiei ce traversează coloana.

Există o relaţie simplă între E şi λv:

$$E = \frac{1}{\beta + \lambda v}$$

în care β este fracţiunea de volum interstiţial dintre granulele de răşină. Măsurătorile efectuate au condus la valoarea $\beta = 0{,}45$ pentru răşina Dowex 1×8 de 200—400 meşi.

Coeficientul E devine maxim, egal cu 2,2, pentru $\lambda v = 0$ şi $\beta = 0{,}45$.

Coeficientul de eluţie determinat pentru o concentraţie dată se notează cu E', numindu-se coeficient aparent de eluţie. Cînd concentraţia elementului tinde către diluţie infinită $E' \to E$, se numeşte coeficient real de eluţie.

Coeficientul de repartiţie a unui element între răşină şi soluţie se determină fie prin metoda dinamică (pe coloană, cu eluţie după adsorbţia la saturaţie), fie prin simplu echilibru.

Utilizarea radiotrasorilor permite aplicarea relaţiei:

$$\lambda v = \delta \frac{V_s}{m_R} \cdot \frac{a - a'}{a'}$$

în care:

Vs este volumul soluţiei;
m_R — masa de răşină uscată pusă în contact cu soluţia respectivă;
a şi a' — activitatea iniţială şi la echilibru a soluţiei.

Constanta de schimb ionic

Dacă se pune în contact o răşină schimbătoare de ioni cu o soluţie ce conţine ioni A şi M, după un timp, se stabileşte echilibrul:

$$A_R + M_S \rightleftarrows A_S + M_R$$

Se aplică legea acţiunii maselor:

$$K_{A/M} = \frac{(C_A)_S \cdot (C_M)_R}{(C_A)_R \cdot (C_M)_S} = \frac{(\lambda_v)_M}{(\lambda_v)_A}$$

$(C_A)_{S,R}$, $(C_M)_{S,R}$ fiind concentraţiile de A şi M în fazele soluţie şi răşină.

Constanta de schimb, definită ca raportul coeficienţilor de repartiţie, permite compararea afinităţii răşinii pentru $A(H^+, Cl^-, SO_4^-, NO_3^-$ etc.) şi pentru $M[M^+, MX_2, (MX_{2+m})^{m-}]$.

Cromatograma. Cromatograma este reprezentarea grafică a deplasării frontului soluţiilor în mişcare pe coloană.

Pe o coloană cu lungimea L ce conţine o masă de răşină uscată m_R cu un volum interstiţial V_i, în care se introduce în partea superioară o soluţie a elementului M cu concentraţia C_M, cu un debit constant

exprimat în volum de efluent pe unitatea de timp V, viteza de deplasare a frontului elementului M este dată de relaţia:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{V.L.}{V_i + m_R \varnothing (C_M)}$$

Rezultate obţinute

Se prezintă repartiţia elementelor (cationi-impuritate şi cationi-metalic de bază) între răşină şi o soluţie acidă saturată în cloruri metalice:

— Cation metalic de bază: Ni(II)

S-au studiat posibilităţile de separare a impurităţilor într-o soluţie acidă de HCl 9 N, saturată în clorură de nichel (30 mg Ni/ml), cu o răşină an-anionică Dowex 1×8. În acest mediu, cationii-impuritate: Cr (VI), Sb (V), Pd (V), U (VI,), Fe (III), Co (II), Mo (VI), W (VI), V (V), Sn (IV) şi Zn (II), sînt puternic adsorbiţi de răşina anionică Dowex 1×8. Nichelul nu este adsorbit. În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele măsurătorilor coeficientului-limită de repartiţie λ_0 a principalelor impurităţi ale nichelului. Acelaşi coeficient a fost determinat în soluţii de acid clorhidric şi comparat cu rezultatele lui K r a u s s şi colaboratorii [4, 17].

Se observă o scădere a fixării pe răşină a cationilor-impuritate fier, zinc, cupru şi mangan în prezenţa ionilor de nichel. În acelaşi timp, cationii cobalt, molibden şi wolfram sînt mai puternic absorbiţi în mediu acid, în prezenţa ionilor de nichel.

— Cation metalic de bază: Fe(II)

În figura 2 se prezintă comportarea cationilor Fe(II) şi Fe(III) în contact cu răşina Dowex 1×8.

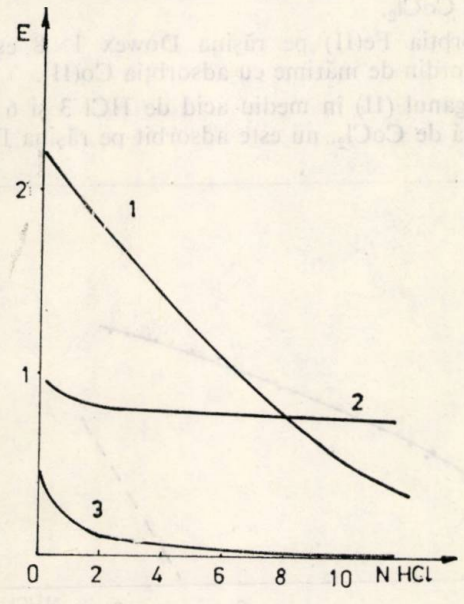


Fig. 2. Variaţia coeficienţilor de eluţie aparentă a Fe(II) şi Fe(III) în funcţie de aciditatea HCl (N). Răşina Dowex 1×8:
1 — Fe(II) în soluţie saturată cu $FeCl_2$; *2* — Fe(III) în soluţie saturată cu $FeCl_3$; *3* — Fe(III) în soluţie saturată cu $FeCl_2$.

Tabelul 1

COEFICIENŢII-LIMITĂ DE REPARTIŢIE AI UNOR ELEMENTE ÎN MEDIU DE HCl 9 C SATURAT ÎN $NiCl_2$ ŞI ÎN MEDIU DE HCl PUR

Elementul	HCl 9 N saturat cu $NiCl_2$ răşină Dowex 1×8	HCl pur 9 N	
		răşină Dowex 1×8	răşină Dowex 1×8 [4, 17]
Mn(II	1,4	4,0	1,4
Fe(III)	1100	25 000	20 000
Fe(II)	7,8	6	8
Co(II)	90	66	80
Zn(II)	62	81	90
Cu(II)	23,3	24,2	10
Ni(II)	0	0	0
W(VI)	232	160	90
Mo(VI)	120	95	98

Coeficientul de eluţie aparentă a Fe(II) a fost determinat în soluţii acide saturate în $FeCl_2$.

Coeficientul de eluţie aparentă a Fe(III) a fost determinat după cum urmează:

— în soluţii acide de HCl saturate în $FeCl_3$;

— în soluţii acide de HCl saturate în $FeCl_2$ şi care conţin circa 10 mg/ml Fe(III), ceea ce corespunde cazului real al purificării prin schimbători de ioni a clorurii feroase [18].

Figura 3 prezintă variaţia coeficientului de eluţie a fierului bivalent şi trivalent în mediu de acid pur şi răşina Dowex 1×8.

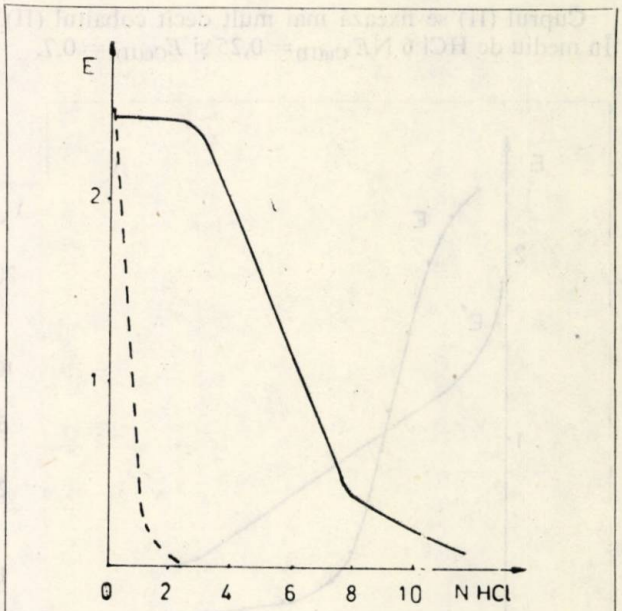


Fig. 3. Variaţia coeficientului de eluţie a Fe(II) şi Fe(III) în HCl pur, în funcţie de normalitate. Răşina Dowex 1×8:
Fe(II); linia ——, Fe(III). — — —

Din comparația figurilor 2 și 3 rezultă o creștere a coeficientului $E'_{Fe(II)}$ în raport cu $E_{Fe(II)}$ pentru soluții cu aciditate mai mare de HCl 6,5 N.

Tabelul 2 prezintă adsorbția principalelor impurități ale fierului în soluția acidă de HCl 11 N și HCl 5 N.

Tabelul 2

COEFICIENȚII-LIMITĂ DE REPARTIȚIE AI UNOR IMPURITĂȚI ÎN SOLUȚIE DE HCl N SATURATĂ ÎN $FeCl_2$ ȘI ÎN MEDIU DE HCl PUR

Elementul	Mediu HCl 9 N saturat în $FeCl_2$ Rășină Dowex	Mediu de HCl 9 N pur, Rășină Dowex 1×8	Mediu de HCl 5 N saturat în $FeCl_2$ Rășină Dowex 1×8	Mediu de HCl 5 N pur. Rășină Dowex 1×8
Ni(II)	0	0	0	0
Co(II)	70	60	2	4
Cu(II)	10	10	10	10
Mn(II)	0	0	0	0
Zn(II)	80	60	100	80
Mo(VI)	10	10	10	10

— Cation metalic de bază: Co(II)

Figura 4 prezintă variația coeficientului de eluție aparentă a E' și reală E a cobaltului, în funcție de aciditatea soluției.

Impuritățile majore ale cobaltului sînt: nichelul, fierul și cuprul [13, 14, 16].

Nichelul (II) nu este fixat pe rășina Dowex 1×8; aceasta s-a verificat pe coloană atît prin dozaj de fracțiuni de eluat, cît și cu ajutorul unui radiotrasor de nichel cu perioadă scurtă.

Cuprul (II) se fixează mai mult decît cobaltul (II). În mediu de HCl 6 N $E_{Cu(II)} = 0{,}25$ și $E_{Co(II)} = 0{,}7$.

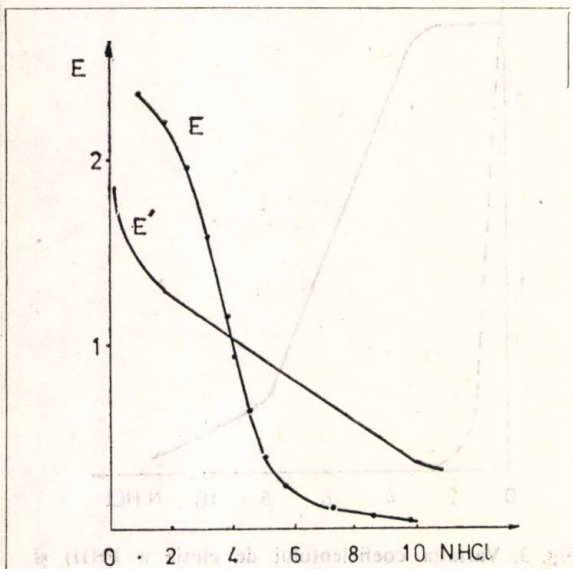


Fig. 4. Variația coeficienților E și E' ai cobaltului în funcție de concentrația în HCl. Rășina Dowex 1×8.

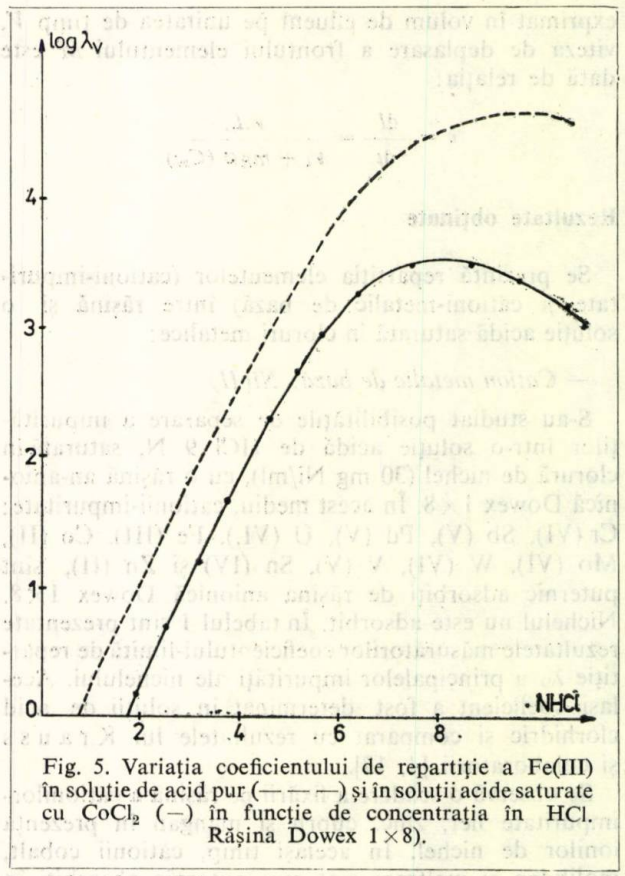


Fig. 5. Variația coeficientului de repartiție a Fe(III) în soluție de acid pur (— — —) și în soluții acide saturate cu $CoCl_2$ (—) în funcție de concentrația în HCl. Rășina Dowex 1×8).

Fierul se prezintă sub două stări de oxidare: II și III. Fe(III) se adsoarbe relativ bine pe rășina Dowex 1×8 În figura 5 se prezintă variația coeficientului de repartiție a Fe(III) în soluție de HCl pură și saturată cu $CoCl_2$, în funcție de normalitate.

Figura 6 prezintă coeficientul-limită de repartiție a Fe(II) în funcție de aciditatea soluțiilor de HCl saturate cu $CoCl_2$.

Adsorbția Fe(II) pe rășina Dowex 1×8 este de același ordin de mărime cu adsorbția Co(II).

Manganul (II) în mediu acid de HCl 3 și 6 N, în prezență de $CoCl_2$, nu este adsorbit pe rășina Dowex

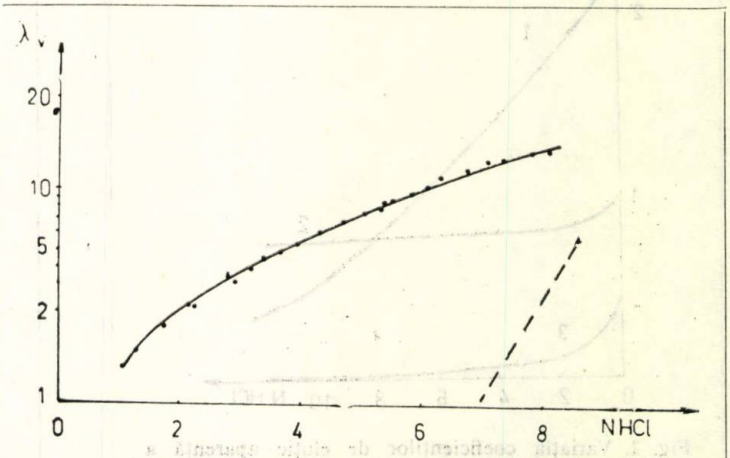


Fig. 6. Variația coeficientului limitată de limita de partaj a Fe(II) în funcție de normalitatea N a HCl pentru soluții concentrate în $CoCl_2$ (—) și în soluții de HCl pur (— —).

1×8. Comportarea sa a fost verificată atît prin analiza fracțiunilor de eluție, cît și cu radiotrasorul respectiv.

— Cation metalic de bază: Cu(II)

În soluție de HCl, coeficientul de eluție a Cu(II) este puternic influențat de prezența ionilor de Cu(II) la conținuturi aproape de saturație (fig. 7).

Impuritățile majore ale cuprului sînt: arsenul, antimoniul, argintul, fierul, zincul și sulful. Arsenul și sulful nu sînt adsorbite pe coloana de rășină. Antimoniul, zincul și argintul sînt adsorbite pe coloană, coeficientul lor de eluție fiind mai mic de 0,2 [15].

Fierul (III) este puternic fixat $E_{Fe(III)} < 0{,}2$.

Pentru fierul (II) $E_{Fe(II)} = 1{,}4$ pentru HCl 5 N și 1,9 pentru HCl 3 N.

Tabelul 3

COEFICIENTUL-LIMITĂ DE REPARTIȚIE AL UNOR ELEMENTE ÎN MEDIU DE HCl SATURAT CU $MnCl_2$. RĂȘINĂ DOWEX 1×8

HCl, N / Element	1—5	6	8	10	11
Ni(II)	0	0	0	0	0
Co(II)	0	30	70	61	50
Fe(II)	0	0	16	20	25
Cu(II)	10	6	5	6	3
Mn(II)	0	0	3	4	6

— Cation metalic de bază: Mn(II)

Trecerea pe coloană a diferitelor soluții de HCl saturate cu $MnCl_2$ au arătat că coeficientul de soluție aparentă este de circa 2,2, ceea ce arată absența adsorbției pe rășină.

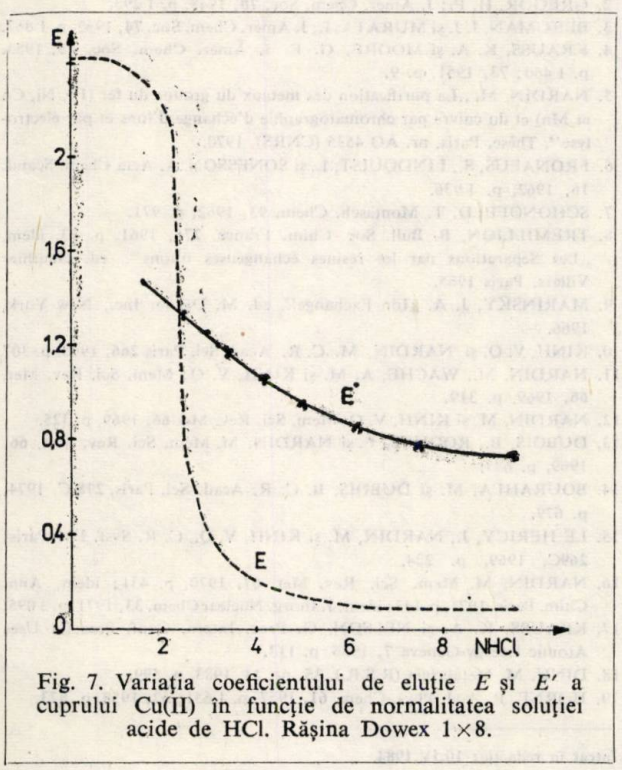


Fig. 7. Variația coeficientului de eluție E și E' a cuprului Cu(II) în funcție de normalitatea soluției acide de HCl. Rășina Dowex 1×8.

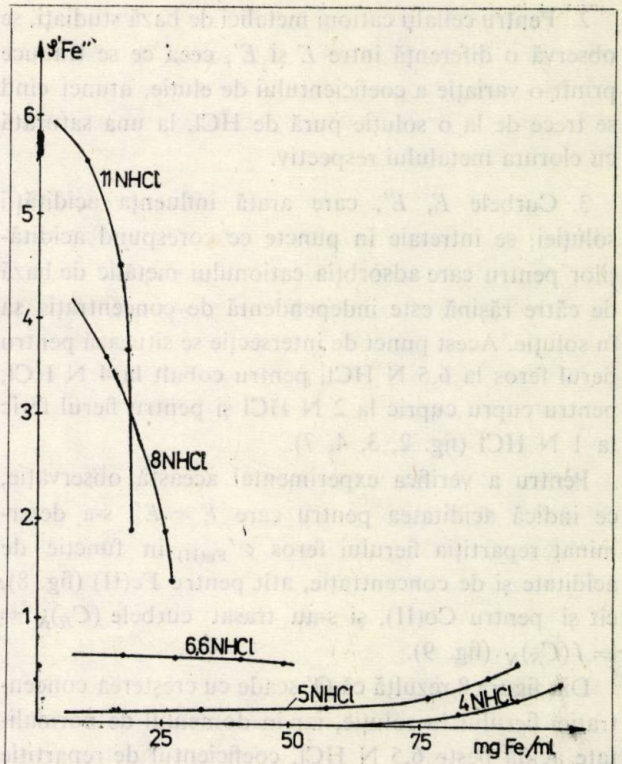


Fig. 8. Variația coeficientului repartiției ø Fe(II) în funcție de normalitatea în HCl și de concentrația în Fe(II). Rășina Dowex 1×8).

În tabelul 3 se prezintă coeficienții de repartiție ai principalelor impurități ale manganului în mediu de HCl saturat cu $MnCl_2$ și rășina Dowex 1×8.

Discutarea rezultatelor

Comportarea cationului metalic de bază

1. Nichelul și manganul nu sînt fixate de rășina Dowex 1×8, coeficienții lor de eluție aparentă $E'_{Ni(II)}$ și $E'_{Mn(II)}$ fiind egali cu 2,2.

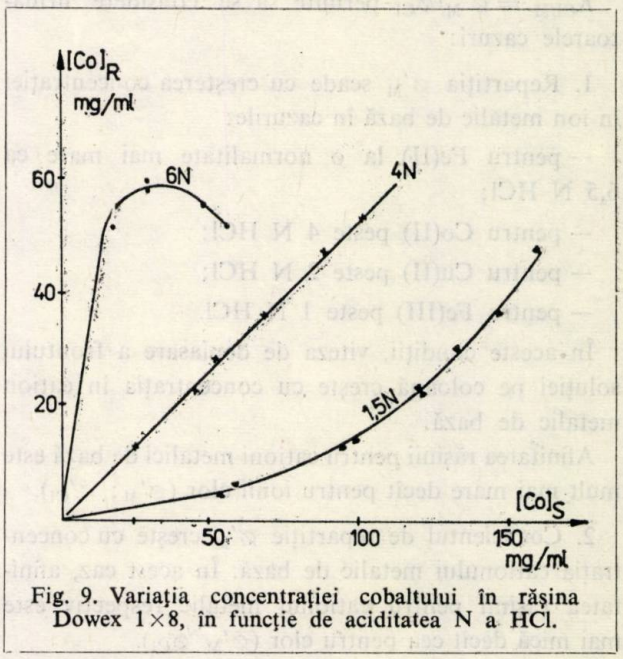


Fig. 9. Variația concentrației cobaltului în rășina Dowex 1×8, în funcție de aciditatea N a HCl.

2. Pentru ceilalți cationi metalici de bază studiați, se observă o diferență între E și E', ceea ce se traduce printr-o variație a coeficientului de eluție, atunci cînd se trece de la o soluție pură de HCl, la una saturată cu clorura metalului respectiv.

3. Curbele E, E', care arată influența aciditații soluției, se întretaie în puncte ce corespund acidităților pentru care adsorbția cationului metalic de bază de către rășină este independentă de concentrația sa în soluție. Acest punct de intersecție se situează pentru fierul feros la 6,5 N HCl, pentru cobalt la 4 N HCl, pentru cupru cupric la 2 N HCl și pentru fierul feric la 1 N HCl (fig. 2, 3, 4, 7).

Pentru a verifica experimental această observație, ce indică aciditatea pentru care $E = E'$, s-a determinat repartiția fierului feros $\varnothing'_{Fe(II)}$ în funcție de aciditate și de concentrație, atît pentru Fe(II) (fig. 8), cît și pentru Co(II), și s-au trasat curbele $(C_R)_N = f(C_S)_N$ (fig. 9).

Din figura 8 rezultă că $\varnothing'$ scade cu creșterea concentrației fierului în soluție, iar în domeniul de normalitate acidă peste 6,5 N HCl, coeficientul de repartiție rămîne constant pentru o normalitate de 6,5 N HCl și crește în soluțiile cu normalitate mai mică de 6,5 N HCl.

Pentru cobalt, variația $\varnothing'_{Co(II)} = C_R/C_S$ în funcție de concentrația cobaltului este dată în figura 9. Repartiția cobaltului este independentă de concentrația Co(II) în soluțiile cu aciditate 4 N HCl cînd este adsorbit cu precădere de rășină pentru soluții cu aciditate superioară, și invers, pentru soluții cu aciditate inferioară celei indicate.

Constanta de schimb:

$K_{Cl/M} = \varnothing'_M/\varnothing_{Cl}$ permite să se considere următoarele cazuri:

1. Repartiția $\varnothing'_M$ scade cu creșterea concentrației în ion metalic de bază în cazurile:

— pentru Fe(II) la o normalitate mai mare ca 6,5 N HCl;

— pentru Co(II) peste 4 N HCl;

— pentru Cu(II) peste 2 N HCl;

— pentru Fe(III) peste 1 N HCl.

În aceste condiții, viteza de deplasare a frontului soluției pe coloană crește cu concentrația în cation metalic de bază.

Afinitatea rășinii pentru cationi metalici de bază este mult mai mare decît pentru ionii clor ($\varnothing'_M$; $\varnothing'_{Cl}$).

2. Coeficientul de repartiție $\varnothing'_M$ crește cu concentrația cationului metalic de bază. În acest caz, afinitatea rășinii pentru cationul metalic respectiv este mai mică decît cea pentru clor ($\varnothing'_M$ $\varnothing_{Cl}$).

3. Independența repartiției $\varnothing'_M$ față de concentrația în ion metalic de bază se realizează pentru aciditați de 6,5 N HCl (Fe(II)], 4 N HCl [Co(II)], 2 N HCl [Cu(II)] și 1 N HCl [Fe(III)] pentru care $\varnothing'_M = \varnothing'_{Cl}$.

Comportarea cationilor impuritate

Creșterea lui $E'_{Fe(III)}$ în raport cu $E_{Fe(III)}$ în soluții saturate în $FeCl_2$ poate fi atribuită faptului că în aceste condiții complexul de tipul $(Fe\ Cl_{3+n})^{n-}$ [8] se produce mai greu ca în soluțiile de HCl pur [19].

Elementele cunoscute ca puternic complexante în medii de HCl pur: Zn(II), Fe(III), W(VI), Mo(VI), în prezența clorurilor de nichel, cobalt, cupru sau mangan, pierd în mare parte această proprietate. Din contră, ionii Fe(II) și Co(II) în condițiile respective sînt ceva mai puternic fixați pe rășina Dowex 1×8.

Concluzii

Adsorbția elementelor studiate (Ni, Fe, Co și Cu) este puternic influențată de concentrația în clorura respectivă și în acid clorhidric.

Adsorbția impurităților metalice este influențată nu numai de concentrația în acid clorhidric, ci și de concentrația în clorura metalică și de natura acesteia.

Soluțiile acide de fier feros, nichel, cobalt cobaltos și cuprice la anumite concentrații în acid pot fi purificate prin separări cu rășini schimbătoare de ioni.

Bibliografie

1. ADAMS, B. A, și HOLMES, E. L. J. Soc. Chim. Ind. 1935, p. 54.
2. GREGOR, H. P.: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 1 293.
3. BERGMAN, J. J. și MURATA, I., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 1 867.
4. KRAUSS, K. A. și MOORE, G. E. J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1953. p. 1 460; **73**, 1951, p. 9.
5. NARDIN, M. ,,La purification des metaux du groupe du fer (Fe, Ni, Co et Mn) et du cuivre par chromatographie d'échange d'ions et par electrolyse". Thèse, Paris, nr. AO 4535 (CNRS), 1970.
6. FRONAEUS, S,, LINDQUIST, L. și SONESSON, A. Acta Chem. Scand. **16**, 1962, p. 1 936.
7. SCHONOFELD, T. Montasch. Chem. **93**, 1962, p. 971.
8. TREMILLION, B. Bull. Soc. Chim. France, **275**, 1961, p. 13, idem, ,,Les Séparations par les résines échangeuses d'ions", ed. Gauthier Villars, Paris 1965.
9. MARINSKY, J. A. ,,Ion Exchange", ed. M. Dekker Inc., New York, 1966.
10. KINH, V. Q. și NARDIN, M. C. R. Acad. Sci. Paris **266**, 1968, p. 307
11. NARDIN, M., WACHE, A. M. și KINH, V. Q: Mem. Sci. Rev. Met, **66**, 1969, p. 319.
12. NARDIN, M. și KINH, V. Q. Mem. Sci. Rev. Met **66**, 1969, p. 325.
13. DUBOIS, B., ROQUET, F. și NARDIN, M. Mem. Sci. Rev. Met, **66**, 1969, p. 683.
14. BOURAHLA, M. și DUBOIS, B. C. R. Acad. Sci. Paris, **278** C, 1974, p. 679.
15. LE HERICY, J., NARDIN, M. și KINH, V. Q., C. R. Svsf. Dvi. Paris, **269**C, 1969, p. 224.
16. NARDIN, M. Mem. Sci. Rev. Met. **67**, 1970, p. 431; idem, Ann. Chim. Paris, 1971, p. 143; idem, J. Inorg. Nuclear Chem. **33**, 1971, p. 3 095.
17. KRAUSS, K. A. și NELSON, G. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy-Geneva **7**, 1956, p. 113.
18. DINU, M. Metalurgia (R.S.R.), **35**, nr. 11, 1983, p. 599.
19. HORNE, R. A. J. Phys. Chem. **61**, 1957, p. 1 651; **62**, 1958, p. 873.

Intrat în redacție: 10.IV.1984

SERGIU POPOIU
CONSTANTIN TOMA
GEORGE KALMUȚCHI
ALEXANDRU DUCA

Investigarea compoziției și structurii sistemului $Co—Mo/Al_2O_3$ prin spectrometrie în infraroșu

C.Z.: 541.123.2: 543.422.4: 661.862.22

Lucrarea prezintă rezultatele obținute la investigarea compoziției și structurii sistemului ternar CoO 4% — MoO_3 12% — Al_2O_3 84% prin spectrometrie în infraroșu. Din datele obținute, s-a constatat că în sistemul catalitic CoO 4% — MoO_3 12% — Al_2O_3 84% nu se formează oxizi de cobalt, ci numai compuși ai cobaltului, cum sînt $CoAl_2O_3$ și $CoMoO_4$. Ioni de Mo (VI) apar coordinați atît tetraedric, ca în MoO_3, cît și octaedric, ca în $CoMoO_4$.

The paper presents the results obtained in the study of composition and structure of the ternary system CoO 4%—MoO_3 12% — Al_2O_3 84% by infrared spectrometry. The data obtained showed that in this catalytic system no cobalt oxides are formed, but such cobalt compounds as $CoAl_2O_3$ and $CoMoO_4$. The Mo(VI) ions are coordinated both tetrahedrically like in MoO_3 and octohedrically like in $CoMoO_4$.

В работе изложены результаты, полученные при исследовании с помощью ИК спектрометрии состава и структуры трехкомпонентной системы 4% CoO-12%MoO_3-84%Al_2O_3. На основе полученных данных найдено, что в каталитической системе указанного состава не образуется окиси кобальта а лишь такие соединения как $CoAl_2O_3$ и $CoMoO_4$. Ионы Mo(VI) находятся в состоянии координации, как тетраэдрической, как в MoO_3, так и октаэдрической, как в $CoMoO_4$.

Sistemul cobalt—molibden pe alumină este folosit cu rezultate bune în procesul de hidrodesulfurare a fracțiunilor petroliere, acoperind un domeniu larg în ceea ce privește concentrația în elemente active, și anume între 5 și 13% molibden și 1—6% cobalt, restul de pînă la 100% fiind suportul de alumină [1]. Acest sistem, catalitic activ, se obține prin metode de preparare specifice (impregnare, coprecipitare etc.), urmate de procedee de activare termică. În urma acestor procedee, elementele active pot fi prezente în diverse stări de oxidare.

În această lucrare se prezintă rezultatele obținute la investigarea compoziției și structurii sistemului format din 3% cobalt (~ 4% ca CoO) și 8% molibden (12% ca MoO_3) pe suport de alumină (84% ca Al_2O_3).

În literatura de specialitate există puține date, și în mare parte contradictorii, privind compoziția și structura acestui sistem, obținut prin spectrometrie în infraroșu.

Astfel, Lipsch și Schuit [2] susțin prezența molibdenului sub formă de MoO_3 și absența în sistem a compusului $CoMoO_4$. În schimb, Yoshihiko Moro — Oka și colaboratorii [3] pun în evidență prezența compușilor Co_3O_4 și $CoMoO_4$. Pe de altă parte, Aschley și colaboratorii [4] nu obțin din spectrele de absorbție în infraroșu indicații privind structura sistemului $Co — Mo/Al_2O_3$.

Pentru a obține informații despre compoziția și structura sistemului 3% cobalt — 8% molibden pe suport de alumină, s-au preparat [5] și investigat în infraroșu sistemele: 3% Co/Al_2O_3, 8% Mo/Al_2O_3, 3% Co — 8% Mo/Al_2O_3 și compușii care s-ar putea forma în sistem, în urma activării acestuia la 600°C, cum sînt: molibdatul de cobalt ($CoMoO_4$), aluminatul de cobalt ($CoAl_2O_4$) molibdatul de aluminiu [$Al_2(MoO_4)_3$], oxidul de cobalt (Co_3O_4), oxidul de molibden (MoO_3) și oxidul de aluminiu (Al_2O_3). De asemenea, s-a preparat și investigat un amestec mecanic format din: 0,66% $CoMoO_4$; 0,88%, $CoAl_2O_4$; 0,88% $Al_2(MoO_4)_3$; 10,68% MoO_3; 3,78% Co_3O_4 și 83,11% Al_2O_3.

Compoziția chimică a amestecului mecanic s-a stabilit astfel încît acesta să conțină toți compușii preparați și presupuși a se forma în timpul activării sistemului la 600°C, iar compoziția procentuală totală în cobalt, molibden și aluminiu să fie aceeași cu a sistemului 3% Co — 8% Mo/Al_2O_3 analizat.

De asemenea, valorile procentuale ale fiecărui compus din amestecul mecanic s-au ales considerînd că numai o mică parte (10—15%) din conținutul total în cobalt și molibden al sistemului se combină între ei sau cu suportul, restul trecînd în Co_3O_4 și MoO_3.

Dr. ing. SERGIU POPOIU, fiz. CONSTANTIN TOMA și dr. chim. GEORGE KALMUȚCHI, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.
Prof. dr. doc. chim. ALEXANDRU DUCA, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Se menționează că, testat la conversia tiofenului, sistemul 3% Co – 8% Mo/Al_2O_3 preparat prezintă un indice de activitate la desulfurare comparabil cu al catalizatorului industrial de tip COMOX (3% Co și 8% Mo), și anume: $27{,}56 \cdot 10^{-7}$ mol/s.g., față de $28{,}22 \cdot 10^{-7}$ mol/s.g.

Spectrele de absorbție în infraroșu s-au înregistrat în domeniul spectral 400–700 cm^{-1}, folosind prisma de KBr, și 700–1 200 cm^{-1}, utilizînd prisma de NaCl.

Pastilele cu un diametru de 10 mm s-au obținut în vid, cantitatea de amestec (KBr + probă) pentru o pastilă fiind de 0,1 g.

Pentru probele care conțin alumină s-a realizat compensarea acesteia prin introducerea în fasciculul de referință a unei cantități corespunzătoare de alumină.

În figura 1 se prezintă spectrele de absorbție în infraroșu ale compușilor Co_3O_4, MoO_3, $CoMoO_4$, $CoAl_2O_4$, $Al_2(MoO_4)_3$ și aluminei (Al_2O_3), iar în figura 2 se dau spectrele de absorbție în infraroșu ale sistemelor: 3% Co/Al_2O_3, 8% Mo/Al_2O_3, 3% Co – – 8% Mo/Al_2O_3 și amestecului mecanic.

Compușii preparați prezintă spectre de absorbție în infraroșu similare cu cele descrise în literatură [6–17], ceea ce confirmă obținerea acestora prin metodele de preparare folosite [5].

Sistemul 3% Co/Al_2O_3 pune în evidență un spectru de absorbție în infraroșu în care apar benzile situate la 410, 480, 580 și 695 cm^{-1}.

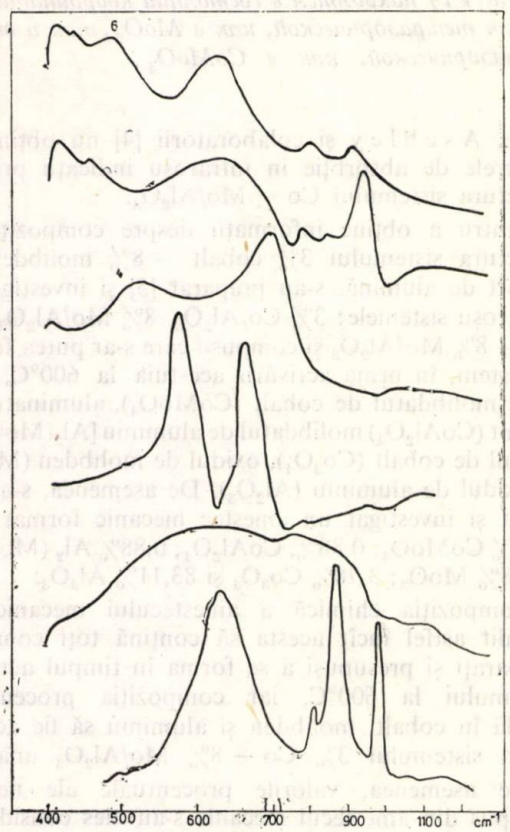


Fig. 1. Spectrele de absorbție în infraroșu ale compușilor:
1—MoO_3; *2*—Al_2O_3; *3*—Co_3O_4; *4*—$CoAl_2O_4$; *5*—$CoMoO_4$ și *6*—$Al_2(MoO_4)_3$.

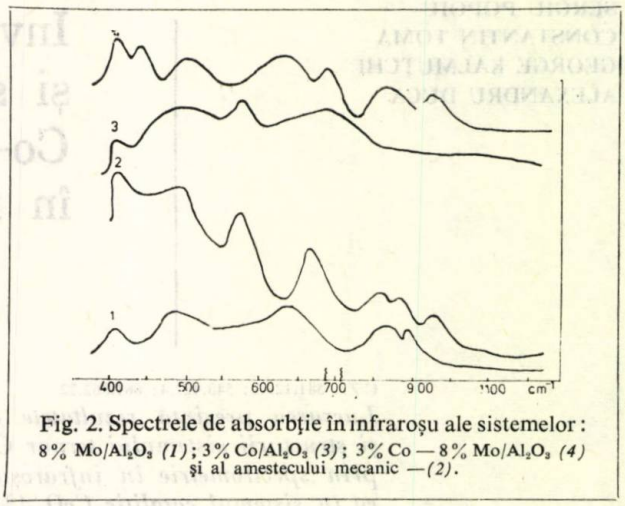


Fig. 2. Spectrele de absorbție în infraroșu ale sistemelor: 8% Mo/Al_2O_3 *(1)*; 3% Co/Al_2O_3 *(3)*; 3% Co – 8% Mo/Al_2O_3 *(4)* și al amestecului mecanic – *(2)*.

Comparînd acest spectru de absorbție cu cele ale compușilor Co_3O_4, Al_2O_3 și $CoAl_2O_4$, posibili a se forma în sistem, rezultă următoarele:

– banda de absorbție din domeniul 580 cm^{-1} este prezentă și în spectrul de absorbție în infraroșu al compusului Co_3O_4;

– banda de absorbție din domeniul 695 cm^{-1} este asemănătoare cu aceea observată în spectrul de absorbție în infraroșu al compusului $CoAl_2O_4$;

– celelalte două benzi de absorbție din domeniile 410 și 480 cm^{-1} nu li s-au găsit corespondentele în compușii presupuși a se forma în sistem.

Rezultă că, în sistemul 3% Co/Al_2O_3, pot exista atît ioni de Co^{2+} coordinați octaedric, la fel ca în compusul Co_3O_4 sau CoO (CoO conține ioni de Co^{2+} coordinați octaedric [4]), cît și ioni de Co^{2+} coordinați tetraedric, la fel ca în compusul $CoAl_2O_4$.

Sistemul 8% Mo/Al_2O_3 are un spectru de absorbție în infraroșu în care apar benzile de absorbție situate la 410, 480, 625, 825 și 890 cm^{-1}.

Benzile de absorbție de la 625, 825 și 890 cm^{-1} apar în spectrul de absorbție al MoO_3. Prima bandă caracterizează vibrațiile de rețea, iar cea de-a doua se datorește ionului Mo (VI) coordinat tetraedric.

Celelalte benzi de absorbție de la 410 și 480 cm^{-1}, care se observă în spectrul sistemului 8% Mo/Al_2O_3, le întîlnim și în spectrul de absorbție în infraroșu al molibdatului de aluminiu, caracterizînd vibrațiile de rețea.

Rezultă că, în acest sistem, ionii de Mo(VI) se găsesc coordinați tetraedric, la fel ca în compușii MoO_3 și, posibil, $Al_2(MoO_4)_3$.

Sistemul 3% Co – 8% Mo/Al_2O_3 reprezintă un spectru de absorbție în infraroșu destul de bogat în benzi de absorbție, după cum urmează: 410, 440, 500, 630, 680, 845 și 950 cm^{-1}.

Benzile de absorbție care sînt situate în domeniile 410, 440 și 630 cm^{-1} apar în spectrul în IR al $Al_2(MoO_4)_3$, fiind atribuite vibrației de rețea ale acestuia. Față de sistemul 8% Mo/Al_2O_3, în spectrul de absorbție în infraroșu al sistemului 3% Co – 8% Mo/Al_2O_3 nu mai apare banda de absorbție din domeniul 480 cm^{-1}. De asemenea, din spectru lipsește banda de absorbție din domeniul 800 cm^3, caracteristică ionului $(MoO_4)^{2-}$.

Banda de absorbție situată în domeniul 680 cm^{-1} apare foarte bine conturată în spectrul compusului $CoAl_2O_4$ (690 cm^{-1}), fiind atribuită ionului Co^{2+} coordinat tetraedric.

Banda de absorbție care se observă la 845 cm^{-1} ar putea reprezenta banda de absorbție de la 820 cm^{-1}, puțin deplasată, care apare în spectrul de absorbție în infraroșu al compusului MoO_3. Această bandă se atribuie ionului Mo (VI) coordinat tetraedric.

Banda de absorbție de la 950 cm^{-1} o întîlnim și în spectrul de absorbție în infraroșu al compusului $CoMoO_4$, fiind specifică oscilațiilor legăturii Mo = O.

Față de spectrele de absorbție în infraroșu ale compușilor preparați și sistemelor 3% Co/Al_2O_3 și 8% Mo/Al_2O_3, în spectrul de absorbție în infraroșu al sistemului 3% Co — 8% Mo/Al_2O_3 nu mai apar benzile de absorbție din domeniile: 480 cm^{-1} (observată în spectrul de absorbție al compusului $Al_2(MoO_4)_3$ și în sistemul 8% Mo/Al_2O_3), 575 și 670 cm^{-1}, observate în spectrele de absorbție în infraroșu al compusului Co_3O_4 și, parțial (580 cm^{-1}), în sistemul 3% Co/Al_2O_3, și 800 cm^{-1} specifică ionului $(MoO_4)^{2-}$ din compusul $Al_2(MoO_4)_3$.

Absența benzilor de absorbție de la 575 și 670 cm^{-1}, benzi specifice compusului Co_3O_4, arată că în sistemul 3% Co — 8% Mo/Al_2O_3 nu se formează oxizi de cobalt, ci numai compuși cu cobalt, cum ar fi $CoAl_2O_4$ (680 cm^{-1}) și $CoMoO_4$ (950 cm^{-1}). De asemenea, absența benzii de absorbție din domeniul 800 cm^{-1}, specifică ionului $(MoO_4)^{2-}$, pune la îndoială formarea compusului $Al_2(MoO_4)_3$, deși se observă slab unele benzi de absorbție; 410, 430 și 630 cm^{-1}, caracteristice vibrației de rețea a compusului menționat.

În sprijinul celor afirmate stă și faptul că, analizînd spectrul de absorbție în infraroșu obținut pe amestecul mecanic care cuprinde toți compușii preparați, presupuși a se forma în sistemul ternar, se observă foarte bine conturate benzile de absorbție de la 575, 670 și 800 cm^{-1}, care, așa cum s-a menționat, sînt caracteristice compușilor Co_3O_4 și $Al_2(MoO_4)_3$. De aceea, se poate presupune că, în timpul formării sistemului 3% Co — 8% Mo/Al_2O_3, cobaltul se combină cu suportul și molibdenul formînd $CoAl_2O_4$ și $CoMoO_4$, fără a forma în schimb Co_3O_4.

În concluzie, cercetările efectuate prin spectrometrie în infraroșu arată că în sistemul 3% Co — 8% Mo/Al_2O_3 nu se formează oxizi de cobalt, ci numai compuși ai cobaltului, cum ar fi $CoAl_2O_4$ și $CoMoO_4$. Ionii de Co^{2+} apar coordinați atît tetraedric, cît și octaedric. Molibdenul apare în sistem sub formă de ioni de Mo (VI) coordinați atît tetraedric, la fel ca în MoO_3, cît și octaedric, ca în compusul $CoMoO_4$.

Bibliografie

1. BEUTHER, H., FLINN, R. A. și McKINLEY, J. B. Ind. Eng. Chem. **51**, nr. 11, 1959, p. 1 349.
2. LIPSCH, J. M. G. și SCHUIT, G. C. A. J. Catalysis **15**, 1969, p. 174.
3. YOSHIHIKO MORO-OKA, SYOJI TAN și ATSUMU OZOKI, J. Catalysis **17**, nr. 2, 1970, p. 125.
4. ASCHLEY, J. M. și MITCHELL, P. C.H. J. Chem. Soc., (A), nr. 11, 1968, p. 2 821.
5. POPOIU, S. Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iași, 1980, p. 42.
6. TARTE, P. Spectrochim. Acta, **23** A, 1967, p. 2127.
7. MACAROVICI, C. GH. și MACAROVICI, D. Chimia oxizilor dubli și utilizările lor, Ed. Acad. R.S.R. București, 1975, p. 38.
8. TALIPOV, G. S., HAKIMOV, U. B., VOPOBIEV, V. H., SAMIGOV, K. A. și SCEKOCIHIN, IU. M. Kinetica i Kataliz, **13**, nr. 6, 1972, p. 1 558.
9. BORESKOV, G. K., KOLOVERTNOV, G. D., KEFELIN, L. M., PLISOVA, L. M., KARAKCIEV, L. G., MASTIHIN, V. N., POPOV, B. I., DZISKO, V. A. și TORASOVA, D. V. Kinetika i Kataliz, 7, nr. 1, 1966, p. 144.
10. CARD, P. P., COURTINE, P. și PANNETIER, G. Spectrochimica Acta, **28**, A, 1972, p. 1601.
11. ABJAMOV, K. IU., ALHAZOV, T. G., DOLGOV, V. IA., KRILOV, O. V MARGOLIS, L. EA., și XANMAMEBOVA, A. K. J. fiziceskoi himii, **6**, 1976, p. 1499.
12. BARKACLOUGH, C. G., LEWIS, J. și NYHOLM, R. S. J. Chem. Soc., 1959, p. 2552.
13. BARTH, T. F. W. și POSNJAK, E. Z. Krist., **82**, 1932, p. 325.
14. STORK, W. H. J., COOLEGEM, J. G. F. și POTT, G. T. J. Catalysis, **32**, 1974, p. 497.
15. KRILOV, O. V. si MARGOLIS, L. Y. Kinetika i Kataliz, **11**, 1970, p. 358.
16. NAKAMOTO, K. „Infrakrasnik Spektrî neorganiceskih i koordinationîh soedinenii", Ed. „Mir", Moscova, 1966.
17. ZAIȚEV, B. E., ZAHARICOVO, E. I. și IVANOV-EMIN, B. N. J. neorgan. himii. **14**, 1960, p. 1 493.

Intrat în redacție: 6.III.1984

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

COMISIA DE CHIMIE ANALITICĂ

organizează în perioada sept.—dec. 1985 următoarele conferințe:

25 septembrie 1985: „Concepte în chimia analitică", de G. E. Baiulescu și A. Ciucu, Institutul Politehnic — București.

30 octombrie 1985: „Concepte informaționale în chimia analitică" de V. David, Ministerul Industriei Chimice, Centrul de Protecția și Igiena Muncii — București.

27 noiembrie 1985: „Concepte asupra metodelor de analiză" de D. Ciomârtan, Institutul de Cercetări și Proiectări Sticlă și Ceramică Fină — București.

18 decembrie 1985: „Concepte privind aparatura de laborator" de E. Cordoș, Universitatea „Babeș, Bolyai", Cluj-Napoca.

Conferințele vor avea loc în sala din Calea Victoriei nr. 118, etaj 1, orele 14.

RODICA CĂTUNEANU
CORNELIA BEJAN
LIGIA STOICA
ADRIANA BOTEZATU

Oxid roşu de fier utilizat ca pigment

C.Z.: 661.872.25

Lucrarea stabileşte condiţiile optime pentru obţinerea unui pigment roşu de oxid de fier, folosind ca materie primă sulfatul feros, rezultat ca deşeu la decaparea oţelului sau la obţinerea titanului. Se studiază, influenţa compoziţiei soluţiei de precipitare, concentraţiei soluţiei de $FeSO_4$, temperaturii de precipitare, temperaturii de calcinare, asupra diverşilor parametri ce caracterizează un pigment (indice de ulei, putere de acoperire, capacitate de dispersie, pH-ul soluţiei apoase etc.).

This study establishes the most favourable conditions for the syntehesis of a red pigment of iron oxide, using as raw material Fe (II) sulphate, obtained as waste in scaling of steel or by titanium synthesis. The study also deals with the influence of the composition of solution for precipitation, the concentration of $FeSO_4$ solution, the calcination temperature on the different parameters which are characteristic of a pigment (oil value, power of protection, dispersion capacity, pH of water solution, etc.).

Проведенное изучение определяет оптимальные условия получения красного пигмента окиси железа из сернокислого железа (II), образующегося как отход при травлении стали или при получении титана. Изучено также влияние состава осаждающего раствора, концентрации раствора $FeSO_4$, температуры осаждения, температуры прокаливания на различные параметры которые характеризуют пигмент (масляный показатель, покрывающую способность, способность диспергирования, pH водного раствора и.т.д.).

Criza acută de materii prime şi materiale a determinat acordarea unei atenţii deosebite pentru valorificarea superioară a materialelor refolosibile. Pe această linie se înscrie acest studiu, care are drept scop valorificarea sulfatului feros, rezultat ca material refolosibil la decaparea oţelului sau la obţinerea titanului. Sulfatul feros, produs secundar purificat, este folosit la obţinerea unui oxid de fier care va avea un conţinut mic de impurităţi, culoare frumoasă şi proprietăţi ce-l fac apt pentru a fi utilizat ca pigment în industria de lacuri şi vopsele sau în industria ceramică.

Oxidul de fier (III), care se prezintă sub cinci forme cristaline (α, β, γ, δ, ε), se poate prepara prin diverse procedee, grupate în trei mari categorii, şi anume:

— procedee pe cale uscată;
— procedee pe cale umedă;
— procedee combinate.

În procedeele pe cale uscată se utilizează temperaturi relativ mari pentru calcinarea în aer sau oxigen a diverselor săruri, în timp ce în procedeele umede sărurile de fier (II) sînt oxidate la săruri de fier (III), din care se precipită hidroxidul de fier (III), ulterior calcinat la temperaturi de 240—270°C.

Dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, dr. ing. CORNELIA BEJAN, dr. ing. LIGIA STOICA şi ing. ADRIANA BOTEZATU, Institutul Politehnic—Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

În procedeele combinate se oxidează la cald sărurile de Fe(II) cu aer sub presiune, pentru a se obţine săruri bazice greu solubile, care sînt ulterior calcinate, necesitînd, de asemenea, temperaturi ridicate de calcinare.

Dintre cele cinci forme cristaline ale oxidului de fier (III), una singură este utilizată ca pigment, şi anume forma α.

Literatura de specialitate descrie o serie de metode de obţinere a α-Fe_2O_3 [1—17], care se încadrează în cele trei grupe de metode generale, ca, de exemplu, calcinarea oxihidroxidului, a piritei, a fierului, a fier-carbonilului sau a clorurilor feroase. Altă grupă de metode utilizează precipitarea unor săruri greu solubile de Fe(II) cu diverşi reactivi, ca: hidroxizi sau carbonaţi alcalini sau de amoniu, care sînt ulterior calcinate şi, o ultimă categorie oxidează la cald în soluţie sărurile de Fe(II) la săruri bazice de Fe(III) greu solubile, care sînt apoi calcinate.

Studiul efectuat s-a orientat asupra procedeelor umede, considerîndu-se că acestea conduc la un produs de calitate, utilizînd un proces tehnologic economic.

În acest sens s-au studiat condiţiile optime de obţinere a oxidului de fier (III) cu proprietăţi de pigment, utilizîndu-se drept materie primă sulfatul feros, material refolosibil din industria metalurgică.

S-a reținut din literatură [6, 7, 9.] că $FeSO_4$ poate fi trecut sub forma unor săruri greu solubile, relativ ușor filtrabile, cu ajutorul hidroxizilor sau al carbonaților metalelor alcaline sau de amoniu. Dintre aceste procedee, studiul s-a orientat asupra precipitării carbonatului feros cu un amestec de NH_4HCO_3 și NH_3, deoarece numai în aceste condiții se obține un produs lipsit de carbonați bazici [18]. Precipitatul obținut este un produs fin, ușor filtrabil, care se poate purifica relativ ușor de ionii adsorbiți, iar la calcinare, CO_2, care se degajă în reacția de disociere termică, menține masa de oxid feros într-o stare afînată, ceea ce permite o oxidare ușoară. Produsul astfel obținut îndeplinește condițiile unui pigment de calitate.

Parametrii care concură la obținerea unui produs de calitate sînt:

— concentrația soluției de sulfat feros;

— raportul molar între carbonatul acid de amoniu și amoniac;

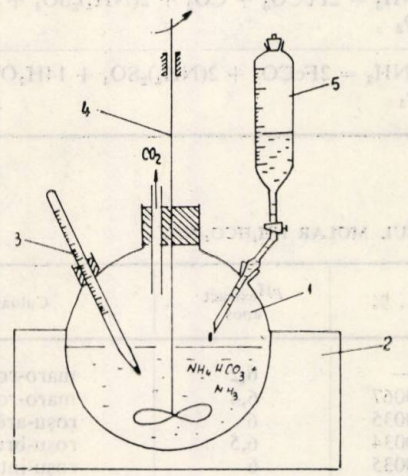


Fig. 1. Instalația experimentală:
1 — balon; *2* — termostat; *3* — termometru; *4* — agitatori *5* — pîlnie picurătoare cu soluția de sulfat feros.

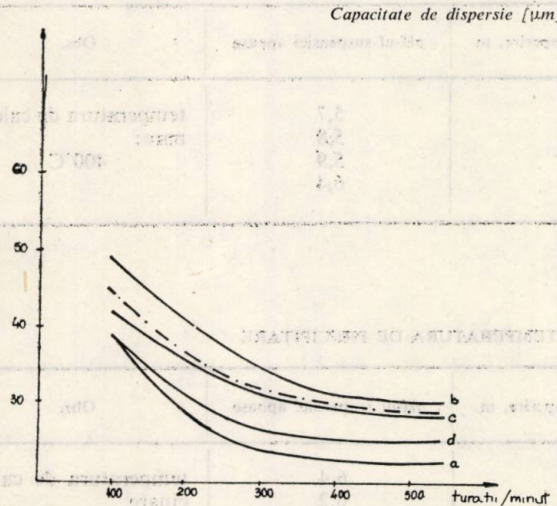


Fig. 2. Variația capacității de dispersie în funcție de concentrația soluției de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; · — · — · etalon

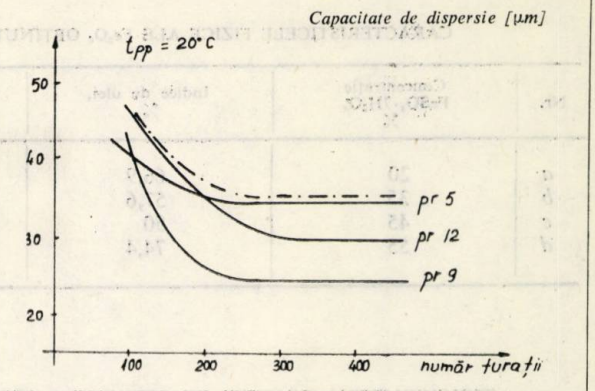


Fig. 3. Variația capacității de dispersie: ·—·—· etalon

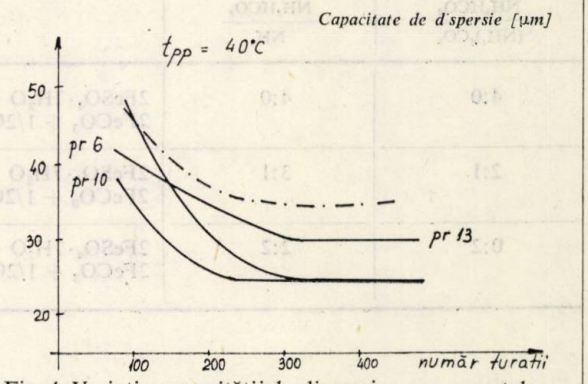


Fig. 4. Variația capacității de dispersie: ·—·—· etalon

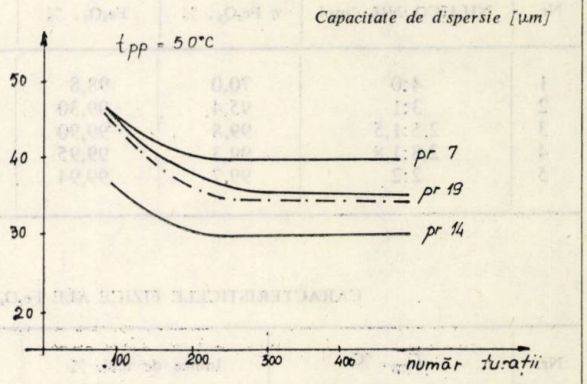


Fig. 5. Variația capacității de dispersie; ·—·—· etalon

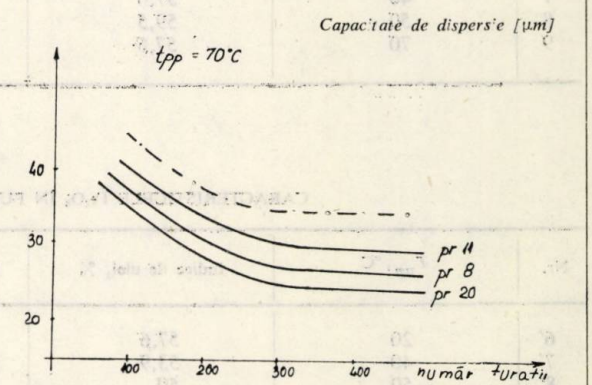


Fig. 6. Variația capacității de dispersie; ·—·—· etalon

Tabelul 1

CARACTERISTICELE FIZICE ALE Fe_2O_3 OBȚINUT DIN SOLUȚII DE $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ DE DIVERSE CONCENTRAȚII

Nr.	Concentrație $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, %	Indice de ulei, %	Putere de acoperire, m	*p*H-ul soluției apoase	Obs.
a	20	66,9	50	6,1	$T_{pp} = 50°C$
b	35	57,6	50	6	
c	45	50	55	6,3	$T_{calcin.} = 500°C$
d	55	74,4	55	6,5	

Tabelul 2

STOICHIOMETRIA REACȚIEI DE OBȚINERE A UNUI MOL Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR NH_4HCO_3/NH_3

Raport molar $\frac{NH_4HCO_3}{(NH_4)_2CO_3}$	Raport molar $\frac{NH_4HCO_3}{NH_3}$	Ecuațiile reacțiilor de obținere a unui mol Fe_2O_3
4:0	4:0	$2FeSO_4 \cdot 7H_2O + 4NH_4HCO_3 = 2FeCO_3 + 2CO_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 16H_2O$ $2FeCO_3 + 1/2O_2 = Fe_2O_3 + 2CO_2$
2:1	3:1	$2FeSO_4 \cdot 7H_2O + 3NH_4HCO_3 + NH_3 = 2FeCO_3 + CO_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 15H_2O$ $2FeCO_3 + 1/2O_2 = Fe_2O_3 + 2CO_2$
0:2	2:2	$2FeSO_4 \cdot 7H_2O + 2NH_2HCO_3 + 2NH_3 = 2FeCO_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + 14H_2O$ $2FeCO_3 + 1/2O_2 = Fe_2O_2 + 2CO_2$

Tabelul 3

CARACTERISTICILE Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR NH_4HCO_3/NH_3

Nr.	NH_4HCO_3/NH_3, mol	η Fe_2O_3, %	Fe_2O_3, %	SO_4^{2-}, %	Cl^-, %	$pH_{extract\ apos}$	Culoare
1	4:0	70,0	98,8	0,00032	—	6,2	maro-roșcat
2	3:1	95,4	99,30	0,00028	0,0067	6,4	maro-roșcat
3	2,5:1,5	99,8	99,90	0,00024	0,0035	6	roșu-arămiu
4	2,8:1,8	99,3	99,95	0,00018	0,0034	6,5	roșu-brun
5	2:2	99,7	99,94	0,0002	0,0035	6	roșu-intens

Tabelul 4

CARACTERISTICELE FIZICE ALE Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE PRECIPITARE

Nr.	T_{pp}, °C	Indice de ulei, %	Putere de acoperire, m	*p*H-ul suspensiei apoase	Obs.
6	20	66,9	40	5,7	temperatura de calcinare:
7	40	57,6	55	5,8	
8	50	59,5	50	5,9	400°C
9	70	57,6	45	6,4	

Tabelul 5

CARACTERISTICELE Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE PRECIPITARE

Nr.	T_{pp}, °C	Indice de ulei, %	Putere de acoperire, m	*p*H-ul suspensiei apoase	Obs.
6′	20	57,6	45	6,4	temperatura de calcinare
7′	40	53,9	58	6,2	
8′	50	50	55	6,3	500°C
9′	70	57,6	45	6,4	

Tabelul 6

CARACTERISTICELE FIZICE ALE Fe_2O_3 ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA DE PRECIPITARE

Nr.	T_{pp}, °C	Indice de ulei, %	Putere de acoperire, m	pH-ul suspensie apoase	Obs.
6″	20	68,7	50	6,2	temperatura de calcinare: 600°C
7″	40	65,1	60	6,3	
8″	50	74,4	60	6,1	
9″	70	64	50	6,2	

Tabelul 7

PARAMETRII CARACTERISTICI UNUI PIGMENT ROȘU DE OXID DE FIER

Nr.	Proveniență	Indice de ulei, %	Capacitate de dispersie rot./min				Putere de acoperire, m	pH-ul suspensiei apoase
			100	200	300	400		
1	Orăștie	47	45	35	35	35	65	6,4
2	Institutul Politehnic-București	50	45	40	35	35	55	6,3

— temperatura la care are loc precipitarea $FeCO_3$;

— temperatura de calcinare a $FeCO_3$.

Factorii enunțați influențează randamentul în Fe_2O_3, conținutul în Fe_2O_3, conținutul în substanțe solubile în apă, culoarea, precum și o serie de proprietăți strict specifice pigmenților, ca: indice de ulei, capacitate de dispersie, putere de acoperire etc.

În continuare se vor face referiri la modul în care parametrii respectivi influențează proprietățile α-Fe_2O_3, cu stabilirea condițiilor optime de realizare a unui pigment de calitate superioară.

Partea experimentală

Precipitarea $FeCO_3$ din $FeSO_4$—material refolosibil și amestec de $NH_4HCO_3 + NH_3$ s-a realizat într-o instalație de laborator (fig. 1) alcătuită dintr-un balon prevăzut cu agitator, termometru și o pîlnie picurătoare.

Stabilirea concentrației soluției de $FeSO_4$ și a raportului NH_4HCO_3/NH_3

Concentrația soluției de $FeSO_4$ fiind dependentă de hidroliză și de coeficientul de solubilitate, s-a lucrat cu soluții de 25, 35, 45 și 55% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (13,5, 18,9, 24,3, 26,5% $FeSO_4$). Datele experimentale (tabelul 1, fig. 2) au dus la concluzia că precipitarea optimă se realizează la o concentrație de 45% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; de aceea, în experimentările ulterioare s-a lucrat cu soluție de această concentrație.

Precipitarea carbonatului de fier (II) s-a efectuat cu un amestec de NH_4HCO_3 și NH_3, urmărindu-se chimismul proceselor de precipitare în funcție de conținutul de NH_3, precum și calitatea produsului final. Reacția de obținere a unui mol de oxid de fier (III) în funcție de raportul molar NH_4HCO_3/NH_3 decurge diferențiat (tabelul 2).

Un conținut mai ridicat de NH_3 față de raportul 1:1 duce la obținerea unor carbonați bazici de fier coloidali, ce creează dificultăți în procesul tehnologic.

Stabilirea raportului optim NH_4HCO_3/NH_3 s-a realizat prin variația acestuia și menținerea constantă a celorlalți parametri ($t_{pp} = 50°C$, $t_{calcin} = 500°C$, $c = 45\%$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (tabelul 3).

t_{pp} = temperatura de precipitare;

c = concentrația.

Din datele din tabelul 3 se constată că se obțin randamente mari la un raport NH_4HCO_3/NH_3 cît mai apropiat de unitate, deci practic lucrîndu-se cu carbonat neutru. În acest caz, însă, se ivesc greutăți tehnologice; astfel, în probele 4—5, alături de $FeCO_3$, s-au obținut și carbonați bazici, și precipitatul fiind foarte fin a reținut un volum mare de apă, ceea ce a creat dificultăți la uscare. În concluzie, s-a considerat proba 3 ca răspunzînd pe deplin necesităților tehnologice și de calitate a produsului.

Stabilirea temperaturii de precipitare și de calcinare a $FeCO_3$

Considerîndu-se că temperatura de precipitare și de calcinare a carbonatului de fier (II) are o influență deosebită asupra calității oxidului de fier (III) utilizat ca pigment, acești parametri au fost corelați. În acest caz, s-a lucrat cu soluții de 45% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ și cu un raport molar NH_4HCO_3/NH_3 de 2,5/1,5, variindu-se temperatura de precipitare și menținîndu-se constantă temperatura de calcinare. Rezultatele sînt redate în tabelele 4—6.

Temperaturi de calcinare superioare temperaturii de 600°C duc la produse cu tentă spre negru, deoarece începe disocierea termică reducătoare a Fe_2O_3; de aceea, aceste temperaturi nu au mai fost utilizate.

Ca o concluzie a rezultatelor prezentate în tabelele 4—6 se desprinde faptul că, la temperatura de calcinare de 500°C, indicele de ulei este mic, iar puterea de acoperire medie, ceea ce permite să se recomande ca temperatură de calcinare a $FeCO_3$, temperatura de 500°C. În privința temperaturii de precipitare a $FeCO_3$, se propune temperatura de 50°C ca fiind optimă.

Un alt parametru care caracterizează un pigment este şi capacitatea de dispersie, a cărei variaţie în funcţie de temperatura de precipitare şi de calcinare se poate urmări în figurile 3—6.

Urmărind diagramele din figurile 3—6, se constată că proba precipitată la 50°C şi calcinată la 500°C are capacitatea de dispersie apropiată de cea a etalonului.

Corelînd datele prezentate şi comparîndu-le cu parametrii caracteristici pigmenţilor roşii de fier etalon (tabelul 7) (etalonul fiind considerat un pigment roşu de fier preparat la Orăştie) se constată că parametrii optimi pentru obţinerea unui oxid de fier (III) apt a fi utilizat ca pigment sînt:

— concentraţia soluţiei de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	45%
— raportul molar NH_4HCO_3/NH_3	2,5/1,5
— temperatura de precipitare	50°C
— temperatura de calcinare	500°C

Concluzii

Din studiul întreprins reiese posibilitatea de utilizare a $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ material refolosibil din industria metalurgică la fabricarea unui pigment roşu de calitate.

În lucrare s-au urmărit parametrii care pot modifica proprietăţile fizice şi tehnice ale oxidului de fier. În cazul în care se urmăreşte să se obţină nuanţe diverse de roşu, se poate folosi un oxid de fier (III) preparat în aceleaşi condiţii, dar calcinat la alte temperaturi.

Bibliografie

1. PASCAL, P. Nouveau traite de chimie mineral XVII Masson Editures, Paris 1967
2. * * * Brevet Japonia, nr. 77131150, 1977
3. * * * Brevet R.D.G. nr. 1094900, 1967
4. * * * Brevet Japonia, nr. 7284409, 1972
5. * * * Brevet Japonia, nr. 7225996, 1972
6. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 478042, 1975
7. * * * Brevet, U.R.S.S. nr. 1459388, 1970
8. * * * Brevet Japonia, nr. 7608193, 1976
9. * * * Brevet Japonia, nr. 7452800, 1974
10. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 467085, 1975
11. * * * Brevet Japonia, nr. 7719154, 1977
12. * * * Brevet Japonia, nr. 7715559, 1977
13. * * * Brevet, R.F.G. nr. 1958977, 1970
14. * * * Brevet, Britanic nr. 1094000, 1967
15. * * * Brevet U.R.S.S., nr. 340274, 1979
16. * * * Brevet Franţa, nr. 1487031, 1967
17. * * * Brevet Japonia, nr. 7496999, 1974
18. ORBAN, N. Pigmenţi anorganici, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974.

Intrat în redacţie: 20. III. 1984

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI ACETIL—SALICILIC ÎN FLUX CONTINUU

Brevet R.S.R. nr. 83227

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a acidului acetilsalicilic, în flux continuu, prin acetilarea acidului salicilic.

Prin procedeul descris în invenţie, procesul are loc în flux continuu, într-un reactor tubular, la 60—100°C, şi raport molar anhidridă acetică/acid salicilic de 1,05—1,3, cu recircularea soluţiilor-mame de la filtrarea produsului la dizolvarea acidului acetilsalicilic. Drept catalizator se folosesc amestecurile de baze piridinice brute, din industria cocsochimică.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se măreşte de 3—5 ori capacitatea de producţie a reactorului de acetilare a acidului acetilsalicilic, faţă de procedeul discontinuu;

— se obţine acid acetilsalicilic de calitate constantă, în conversii de 96—98%;

— se reduce consumul de anhidridă acetică la valori apropiate de cele teoretice;

— se valorifică amestecurile de baze piridimice cocsochimice.

Dosar nr.: 106311 Int. Cl.[3]: C 07 C 65/10
Data înregistrării: 13.01.1982 Titular: Întreprinderea Chimică „Sinteza" — Oradea
Data publicării: 28.02.1984

PROCEDEU PENTRU PREPARAREA AZODICARBOXAMIDEI

Brevet R.S.R. nr. 82566

Invenţia se referă la un procedeu pentru prepararea azodicarboxamidei, folosită ca agent porogen pentru piele sintetică, cauciuc şi materiale plastice.

Prin acest procedeu conform invenţiei, azodicarboxamida se obţine prin oxidarea hidrazodicarboxamidei în prezenţă de acid bromhidric sau clorhidric, ca atare sau în soluţii concentrate, la un raport molar între hidrazodicarboxamidă: acid halogenat: acid sulfuric: apă: hipoclorit de sodiu de 0,005—0,1: 0,1—1: 5—25: 1—1,5, la temperaturi de reacţie cuprinse între 15 şi 22°C, sub agitare energică, la presiunea atmosferică.

Prin aplicarea invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se extinde gama iniţiatorilor folosiţi în reacţia de oxidare a hidrazodicarboxamidei;

— se folosesc iniţiatori accesibili pentru reacţia de oxidare;

— se obţine azodicarboxamida cu randamente ridicate.

Dosar nr.: 104859 Int. Cl.[3]: C 07 C 107/00
Data înregistrării: 13.07.1981 Titular: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică — Bucureşti
Data publicării: 30.09.1983

CAMELIA BELDIE
NICOLAE AELENEI
NICOLAE FOCA
ANA ONU
GHEORGHE NEMȚOI
NICOLAE ANTOHI

Complexarea Ni^{2+}, Zn^{2+} și Cu^{2+} cu 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalcona

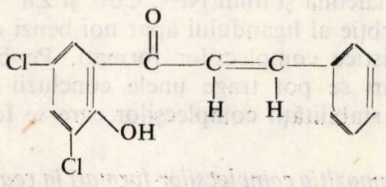
C.Z.: 542.957

S-a studiat reacția de complexare a 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalcona (L) cu ionii Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}. Utilizînd metoda spectrofotometrică și titrarea conductometrică s-a stabilit că în toate cazurile se formează atît complecșii de raport molar metal/ligand 1:1 cît și de raport molar 1:2. Metoda Job indică stabilitate mai mare pentru complecșii $Ni^{2+}L_2$, $Cu^{2+}L_2$ și $Zn^{2+}L$. S-au determinat constantele de formare ale complecșilor ML, găsindu-se valorile: 10^{-8} $\beta_2 = 5{,}5$ $l^2 \cdot mol^{-2}$ (pentru Ni^{2+}); 4,7 (pentru Cu^{2+}) și 0,52 (pentru Zn^{2+}). Pentru constanta de formare a complexului $Zn^{2+}L$ s-a găsit valoarea $K_1 = 6{,}56 \cdot 10^8$ $l \cdot mol^{-1}$.

The complexation reaction of 3′,5′-dichloro-2′-hydroxy-chalcone-(L) with the Ni^{2+}, Cu^{2+} and Zn^{2+} ions was studied. By using the spectrophotometric method and the conductometric titration, the paper establishes that in all the cases complexes are formed with metal/ligand molar ratio of both 1:1 and 1:2. The Job method indicates a higher stability for the complexes $Ni^{2+}L_2$, $Cu^{2+}L_2$ and $Zn^{2+}L$. The formation constants of the ML complexes were determined and the following values were found: 10^{-8} $\beta_2 = 5.5$ l^2 mol^{-2} (for Ni^{2+}); 4.7(for Cu^{2+}) and 0.52(for Zn^{2+}). For the formation constant of the $Zn^{2+}L$ complex the value $K_1 = 6 \cdot 56.10^8 l \cdot mol^{-1}$ was found.

Изучена реакция комплексования 3′,5′-дихлор-2′-гидроксикалькона (L) с ионами Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}. С помощью спектрофотометрического метода и кондуктометрического титрования было установлено, что во всех случаях образуются комплексы молярного соотношения металл/лиганд как 1:1, так и 1:2. Метод Джоб показывает бо́льшую стабильность у комплексов $Ni^{2+}L_2$, $Cu^{2+}L_2$ и $Zn^{2+}L$. Были определены константы образования комплексов ML и найдены значения: 10^{-8} $\beta_2 = 5{,}5$ l^2. моль$^{-2}$ (для Ni^{2+}); 4,7 (для Cu^{2+}) и 0,52 (для Zn^{2+}). Для константы образования $Zn^{2+}L$ найдено значение $K_1 = 6{,}56 \cdot 10^8$ 1. моль$^{-1}$.

Chalcona utilizată, respectiv 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalcona, cu formula moleculară $C_{15}H_{10}O_2Cl_2$ și cu structura:



conține în molecula ei o dublă legătură etilenică, o grupare carbonil, vecină cu dubla legătură și o grupare hidroxil în poziția orto față de sistemul $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-$.

Datorită acestei structuri, chalcona poate funcționa ca ligand, formînd combinații complexe cu o serie de ioni ai metalelor tranziționale.

Prof. dr. chim. CAMELIA BELDIE, dr. chim. NICOLAE AELENEI, chim. NICOLAE FOCA, dr. chim. ANA ONU și chim. GHEORGHE NEMȚOI, Institutul Politehnic—Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică· Dr. chim NICOLAE ANTOHI, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice —Săvinești.

Din punct de vedere practic, este de menționat utilizarea chalconelor și a unor homopolimeri și copolimeri cu monomerii vinilici, în vederea recuperării unor metale din ape reziduale [1].

În această lucrare, se prezintă rezultatele obținute în studiul complexării chalconei (notată cu *L*) cu ionii Cu^{2+}, Ni^{2+} și Zn^{2+} (notați în general cu M^{2+}).

I, Partea experimentală

Datorită structurii sale, caracterizată prin lipsa unor grupări solubilizante, 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalcona nu este solubilă în apă, în schimb se dizolvă într-o serie de solvenți organici, cum ar fi: alcool etilic, acetonă, dimetilformamidă, benzen etc. Din această cauză, formarea complecșilor dintre ionii menționați și chalconă a fost studiată în solvenții organici respectivi; s-au utilizat soluții în C_2H_5OH și N-N-dimetilformamidă (DMF). Cei doi solvenți au fost de puritate analitică. Pentru obținerea ionilor metalici necesari s-au utilizat următoarele săruri:

$NiCl_2$, $Zn(CH_3COO)_2$, $CuCl_2$ şi $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, toate de puritate analitică.

În studiul complexării ionilor metalici cu ligandul, s-au folosit metodele spectrofotometrică şi conductometrică.

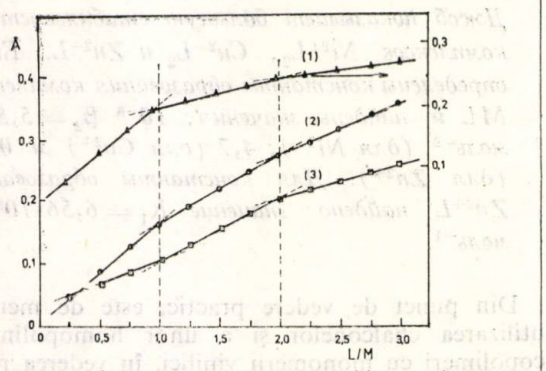
Măsurătorile spectrofotometrice s-au făcut la un spectrofotometru cu înregistrare automată SPECORD- UV-VIS. Soluţiile de chalconă şi cele ale ionilor metalici au avut aceeaşi concentraţie iniţială, respectiv $1 \cdot 10^{-3}$ mol. l^{-1}. Din aceste soluţii, prin diluare s-au obţinut soluţii de concentraţie dorită.

Spectrele înregistrate s-au utilizat pentru determinarea lungimii de undă maxime corespunzătoare complecşilor ($L + M^{2+}$). Determinările curente, la lungimile de undă stabilite, s-au efectuat cu ajutorul unui spectrofotometru SPECOL.

Titrările conductometrice s-au făcut cu ajutorul unui conductometru Radelkis tip OK-102, cu echipament standard, utilizînd soluţii de concentraţie $1 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot l^{-1}$, pentru ionii metalici, şi de $1 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot l^{-1}$, pentru chalconă.

II. Rezultate şi discuţii

Reacţia dintre 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalconă (L) şi ionii (M^{2+}) Cu^{2+}, Ni^{2+} şi Zn^{2+} decurge în toate cazurile cu formarea a două tipuri de ioni complecşi anume $[ML]^{2+}$ şi $[ML_2]^{2+}$, care au fost puşi în evidenţă atît prin metode spectrofotometrice, cît şi prin titrări conductometrice.



Flg. 1. Metoda raporturilor molare (titrare directă) aplicată pentru determinarea raportului metal/ligand la sistemele chalconă-cationi bivalenţi. Solvent alcool etilic:
1 — Ni^{2+} + chalconă; *2*—Cu^{2+} + chalconă; *3* — Zn^{2+} + chalconă.

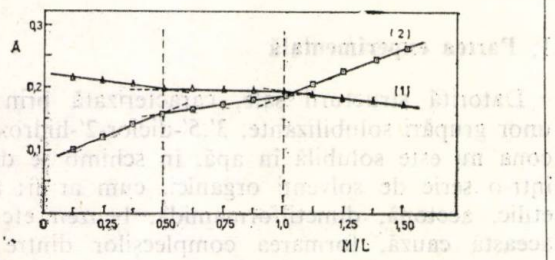


Fig. 2. Metoda raporturilor molare (titrare inversă) aplicată pentru determinarea raportului metal/ligand la sistemele chalconă-cationi bivalenţi. Solvent: alcool etilic:
1 — Ni^{2+} + chalconă; *2* — Zn^{2+} + chalconă.

În urma interacţiunii dintre ionii Cu^{2+}, Ni^{2+} şi Zn^{2+} cu ligandul în soluţii de C_2H_5OH sau DMF, au loc modificări în spectrele de absorbţie ale reactanţilor din sistemele $Cu^{2+}-L$, $Ni^{2+}-L$ şi $Zn^{2+}-L$. Aceste modificări apar atît în domeniul vizibil, cît şi în ultraviolet [2].

Datorită faptului că modificările care apar în spectrele de absorbţie sînt mai evidente în domeniul vizibil, cît şi comodităţii aplicării metodelor spectrofotometrice în acest domeniu, acest studiu a fost efectuat în domeniul vizibil.

La concentraţiile la care s-a lucrat, ionii Cu^{2+}, Zn^{2+} şi Ni^{2+}, în soluţie de alcool etilic, nu prezintă benzi de absorbţie în domeniul vizibil.

Ligandul 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalcona prezintă un spectru complex în ultraviolet, în timp ce în vizibil prezintă o prelungire a benzii din ultraviolet. O bandă cu un maxim bine conturat corespunde valorii $\lambda = 340$ nm, cu un coeficient molar de extincţie $\varepsilon_{max} = 4\,300\ l \cdot mol^{-1}cm^{-1}$.

Complecşii rezultaţi din interacţiunea metal—ligand prezintă benzi de absorbţie în domeniul 400—500 nm, a căror λ_{max} depinde de natura cationului. Se constată că atît complecşii ML, cît şi complecşii ML_2 corespunzători aceluiaşi cation absorb în acelaşi domeniu al spectrului.

În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile spectrale ale complecşilor metal—ligand studiaţi.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE BENZILOR DE ABSORBŢIE ALE COMPLECŞILOR FORMAŢI ÎNTRE REACŢIA DINTRE CHALCONĂ ŞI IONII Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} ÎN ALCOOL ETILIC.

Nr. crt.	Compusul	Conc., mol. l^{-1}	λ_{max}, nm	ε_{max}, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
1	$Ni^{2+} + L$	$1 \cdot 10^{-4}$	440	1800
2	$Ni^{2+} + 2L$	$1 \cdot 10^{-4}$	440	3500
3	$Zn^{2+} + L$	$1 \cdot 10^{-4}$	425	1200
4	$Zn^{2+} + 2L$	$1 \cdot 10^{-4}$	425	2000
5	$Cu^{2+} + L$	$1 \cdot 10^{-4}$	455	1600
6	$Cu^{2+} + 2L$	$1 \cdot 10^{-4}$	455	2750

Din tabelul 1 rezultă că, în urma interacţiunii dintre chalconă şi ionii Ni^{2+}, Cu^{2+} şi Zn^{2+}, în spectrul de absorbţie al ligandului apar noi benzi de absorbţie caracteristice complecşilor formaţi. Pe baza acestor modificări se pot trage unele concluzii asupra formării şi stabilităţii complecşilor care se formează [3].

a. *Compoziţia complecşilor formaţi în reacţia $L-M^{2+}$*

Procesul de formare a complecşilor din sistemele $M^{2+} - L$, unde $M^{2+} = Ni^{2+}$; Zn^{2+}; Cu^{2+} iar $L =$ = 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalcona, a fost urmărit atît spectrofotometric, cît şi conductometric.

Metodele spectrofotometrice folosite la determinarea compoziţiei $M-L$ au fost: metoda raporturilor molare (aplicată în două variante) şi metoda variaţiilor continue (Job).

Metoda raporturilor molare — titrarea directă [1] constă în determinarea absorbţiei la o serie de soluţii în care concentraţia cationului se menţine constantă,

iar concentrația ligandului este variabilă. Reprezentînd grafic absorbția în funcție de raportul molar ligand/metal (L/M^{2+}), se obțin informații privind compoziția complecșilor.

Rezultatele obținute prin această metodă pentru sistemele $L-Ni^{2+}$, $L-Cu^{2+}$ și $L-Zn^{2+}$ în alcool etilic sînt prezentate în figura 1.

Din intersecțiile dreptelor cu pantă diferită s-a dedus raportul de combinare metal—ligand. Astfel, pentru cele trei sisteme se obțin drepte care prezintă puncte de intersecție la valorile raportului molar-ligand/metal 1:1 și 2:1.

În cadrul metodei raporturilor molare — titrare inversă [4] s-a menținut constantă concentrația ligandului și s-a variat concentrația cationului astfel încît seria de soluții să cuprindă toate rapoartele de combinare posibile. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 2.

După cum se constată din figura 2, în cazul reacției dintre chalconă și Ni^{2+}, complexul ML_2 este clar evidențiat, în timp ce complexul ML este abia perceptibil. Pentru sistemul Zn^{2+}—chalconă sînt puse clar în evidență ambele rapoarte de combinare $M:L = 1:1$ și $M:L = 1:2$.

Metoda variațiilor continue, J o b [5], constă în determinarea absorbției la o serie de soluții în care concentrația totală $M^{2+} + L$ este menținută constantă iar proporția acestora în sistem variază continuu. Rezultatele obținute pentru cele trei sisteme studiate sînt prezentate în figura 3, în care s-a reprezentat grafic absorbția în funcție de compoziția procentuală a fiecărui sistem $M^{2+} + L$.

Din datele prezentate în figura 3, se constată că, în cazul sistemelor $Ni^{2+} - L$ și $Cu^{2+} - L$, se evidențiază complecșii cu un raport molar $1M: 2L$, în timp ce în cazul sistemului $Zn^{2+} + L$ se conturează complexul $1M:1L$. De aici se deduce că, în cazul ionilor Cu^{2+} și Ni^{2+}, sînt mai stabili complecșii $1M:2L$, iar în cazul sistemului $Zn^{2+}-L$ este mai stabil complexul $1M:1L$.

Determinarea raportului metal—ligand s-a efectuat și pe cale conductometrică. Rezultatele titrării conductometrice a 3′,5′-diclor-2′-hidroxichalconei cu soluție de $CuSO_4$, $NiCl_2$ și $Zn(CH_3COO)_2$, efectuate în dimetilformamidă, sînt prezentate în figura 4.

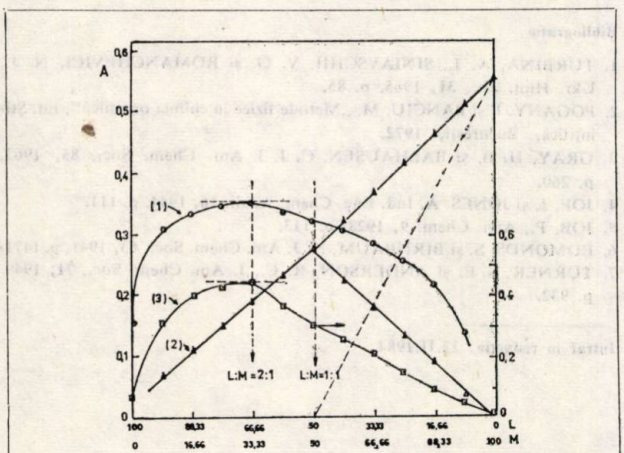


Fig. 3. Determinarea raportului de combinare M/L prin metoda Job:
1 — Ni^{2+} + chalconă; *2* — Zn^{2+} + chalconă; *3* — Cu^{2+} + chalconă.

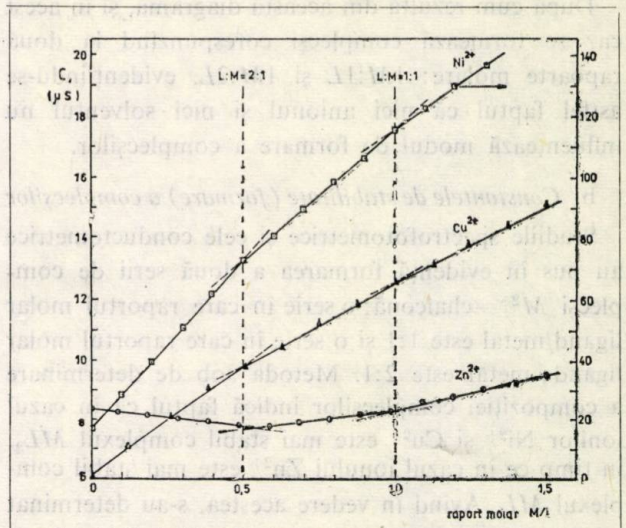


Fig. 4. Curbele de titrare conductometrică pentru sistemele Ni^{2+}—chalconă, Cu^{2+}—chalconă și Zn^{2+}—chalconă în dimetilformamidă:
[chalconă] = 1.10^{-4} mol.l^{-1}; [Cu^{2+}] = [Ni^{2+}] = 1.10^{-2} mol.l^{-1}; [Zn^{2+}] = 2.10^{-2} mol.l^{-1}.

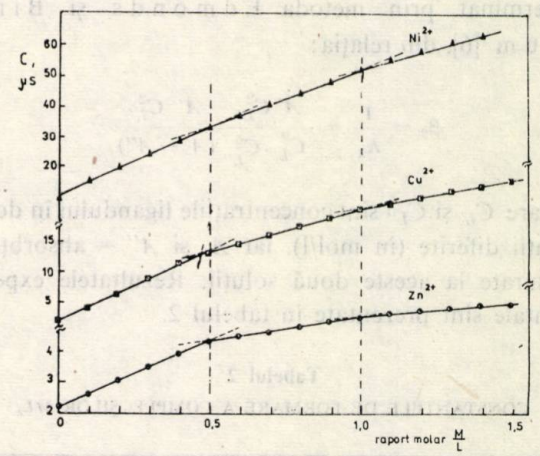


Fig. 5. Curbele de titrare conductometrică pentru sistemele Ni^{2+}—chalconă, Cu^{2+}—chalconă și Zn^{2+}—chalconă în alcool etilic:
[chalconă] = 1.10^{-4} mol.l^{-1}; [Cu^{2+}] = [Ni^{2+}] = 1.10 mol.l^{-1}; [Zn^{2+}] = 2.10^{-2} mol.l^{-1}.

Curbele de titrare conductometrică evidențiază faptul că în toate cazurile are loc formarea ambilor complecși, respectiv complecșii $1M:2L$. și $1M:1L$. Reacția de complexare decurge în trepte și poate fi reprezentată prin ecuațiile:

$$M^{2+} + L \rightleftarrows ML^{2+}$$

$$ML^{2+} + L \rightleftarrows ML_2^{2+}$$

Pentru a se verifica dacă formarea complecșilor este influențată de natura anionului și a solventului, s-a efectuat titrarea conductometrică a chalconei cu soluții de $CuCl_2$ (în loc de $CuSO_4$), $NiCl_2$ și $Zn(CH_3COO)_2$, în alcool etilic. Rezultatele măsurătorilor sînt prezentate în figura 5.

După cum rezultă din această diagramă, și în acest caz se formează complecși corespunzînd la două rapoarte molare: $1M{:}1L$ și $1M{:}2L$, evidențiindu-se astfel faptul că nici anionul și nici solventul nu influențează modul de formare a complecșilor.

b. *Constantele de stabilitate (formare) a complecșilor*

Studiile spectrofotometrice și cele conductometrice au pus în evidență formarea a două serii de complecși M^{2+}—chalconă; o serie în care raportul molar ligand/metal este 1:1 și o serie în care raportul molar ligand / metal este 2:1. Metoda Job de determinare a compoziției complecșilor indică faptul că în cazul ionilor Ni^{2+} și Cu^{2+} este mai stabil complexul ML_2, în timp ce în cazul ionului Zn^{2+} este mai stabil complexul ML. Avînd în vedere acestea, s-au determinat constantele de formare numai pentru complecșii stabili, iar în cazul Zn^{2+}, pentru comparație, s-au determinat constanta pentru ambii complecși.

Constanta de formare, β_2 a complecșilor ML_2 s-a determinat prin metoda Edmonds și Birnbaum [6], din relația:

$$\beta_2 = \frac{1}{K_2} = \frac{A' C_{L'}^2 - A'' C_{L''}^2}{C_{L'}^2 \cdot C_{L''}^2 (A' - A'')} \qquad (1)$$

în care $C_{L'}$ și $C_{L''}$ sînt concentrațiile ligandului în două soluții diferite (în mol/l), iar A' și A'' — absorbțiile măsurate la aceste două soluții. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

CONSTANTELE DE FORMARE A COMPLECȘILOR ML_2

Nr. crt.	Cation	Complex	Solvent	β_2 l²·mol⁻²
1	Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 2L$	C_2H_5OH	$5{,}5 \cdot 10^8$
2	Zn^{2+}	$Zn^{2+} + 2L$	C_2H_5OH	$5{,}2 \cdot 10^7$
3	Cu^{2+}	$Cu^{2+} + 2L$	C_2H_5OH	$4{,}7 \cdot 10^8$

Constanta de formare a complexului Zn^{2+} — chalconă, corespunzător formei mai stabile ML, s-a calculat prin metoda Turner-Anderson [7], folosind datele spectrofotometrice obținute prin metoda Job, la două serii de soluții, avînd concentrațiile inițiale diferite. S-a obținut astfel valoarea: $K_1 = 6{,}56 \cdot 10^6$ $l \cdot mol^{-1}$.

III. Concluzii

a. Ionii Ni^{2+}, Cu^{2+} și Zn^{2+}, cu configurația electronică $3d^84s^2$, $3d^{10}4s^1$ și $3d^{10}4s^2$, reacționează cu chalcona formînd combinații complexe cu spectre de absorbție caracteristice.

b. În urma interacțiunii dintre ionii bivalenți și chalconă apar benzi noi de absorbție, a căror maxime sînt deplasate spre lungimi de undă mari față de banda de absorbție corespunzătoare chalconei.

($\lambda_{max} = 334$ *nm* în C_2H_5-OH): $\Delta\lambda =$

$= 106$ *nm*(pentru Ni^{2+});

$\Delta\lambda = 121$ *nm*, (pentru Cu^{2+}) și $\Delta\lambda = 91$ *nm* (pentru Zn^{2+})

Din valorile calculate pentru $\Delta\lambda$ rezultă că efectul batocrom cel mai puternic se întîlnește în cazul complexului Cu^{2+} — chalconă și scade în ordinea $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$.

c. Benzile de absorbție ale complecșilor, cu rapoartele $1M{:}1L$ și $1M{:}2L$, sînt situate aproximativ în aceeași zonă a spectrului, ceea ce conduce la presupunerea că mecanismul reacției de formare a complecșilor este același, adică în toate cazurile ligandul se leagă de cationi prin același centru de reacție.

d. Pentru toți cei trei cationi studiați se formează complecși atît la rapoarte molare $1M{:}1L$, cît și $1M{:}2L$. Aceștia s-au pus în evidență atît spectrofotometric, cît și conductometric. Mediul de reacție și natura anionului nu influențează asupra raportului de combinare metal/ligand.

e. Soluțiile care conțin complecșii ionilor Ni^{2+}, Zn^{2+} și Cu^{2+} cu chalcona se supun legii Beer într-un domeniu mare de concentrație, indiferent de raportu de combinare.

f. Constantele de formare a complecșilor studiați au valori relativ mari, marcînd faptul că echilibrul reacțiilor de complexare este deplasat puternic în sensul formării complecșilor ML_2, respectiv ML_1.

Bibliografie

1. TURBINA, A. J., SINIAVSCHII, V. G. și ROMANCHEVICI, N. J., Ukr. Him. Zh., 31, 1965, p. 85.
2. POGANY, I. și BANCIU, M. „Metode fizice în chimia organică", Ed. Științifică, București, 1972.
3. GRAY, H. B. și BALHAUSEN, C. J. J. Am. Chem. Soc., 85, 1963, p. 260.
4. JOE, J. și JONES, A. Ind. Eng. Chem. Anal., 16, 1944, p. 111.
5. JOB, P., Ann. Chem. 9, 1928, p. 113.
6. EDMONDS, S. și BIRNBAUM, N. J. Am. Chem. Soc., 63, 1941, p. 1471.
7. TURNER, S. E. și ANDERSON, R. C., J. Am. Chem. Soc., 71, 1949. p. 932.

Intrat în redacție: 22.II.1984

ŞTEFAN UNGUREANU
CORNELIU PETRILĂ
RADU Z. TUDOSE

Analiza generală de sensibilitate a schimbătoarelor de căldură tip recipient cu manta

C.Z.: 536.27.

Se prezintă rezumativ algoritmii utilizaţi pentru analiza generală de sensibilitate directă şi inversă a unui sistem dinamic şi se aplică aceşti algoritmi la studiul schimbătoarelor de căldură tip recipient cu manta, în regim dinamic.

The algorithm used in the general analysis of direct and inverse sensibility of a dynamic system is briefly presented and applied to the study of jacketed vessel heat exchangers in dynamic state.

Коротко излагаются алгоритмы, использующиеся при общем анализе прямой и обратной чувствительности динамической системы. Эти алгоритмы были использованы для изучения теплообменников типа сосуда с рубашкой в динамическом режиме.

În proiectarea şi exploatarea utilajelor în care au loc procese tehnologice a căror dinamică prezintă o importanţă deosebită pentru calitatea produsului, apar frecvent situaţii în care mărimi luate în considerare în calcule cu valori constante se modifică, ceea ce determină apariţia unei abateri a dinamicii procesului de la traiectoria dorită.

Astfel, de pildă, la proiectarea unui utilaj, anumite dimensiuni şi mărimi de material rezultate din calcule nu vor coincide cu dimensiunile şi mărimile de material ale elementelor care vor fi alese din cataloage, diferenţele dintre acestea nefiind totuşi mari. În această situaţie, se pune problema în ce fel şi cu cît se va abate dinamica procesului tehnologic care are loc în utilajul astfel ales în raport cu dinamica procesului care ar avea loc în utilajul care respectă întru totul rezultatele obţinute prin calcul. Aceeaşi problemă se pune şi în exploatare, unii parametri consideraţi constanţi modificîndu-se în timp fie datorită influenţei mediului ambiant, fie la intervenţia operatorului. Printre mărimile ce influenţează dinamica procesului şi care se pot schimba în exploatare sînt şi condiţiile iniţiale ale procesului, considerate şi ele constante în calcule.

Studiul influenţei variaţiilor mici ale tuturor acestor mărimi asupra dinamicii procesului s-a efectuat, în cele mai multe dintre cercetările de inginerie chimică cunoscute, prin interpretarea soluţiilor obţinute la integrarea repetată a ecuaţiilor diferenţiale ale modelului matematic, fiecare modificare a unei mărimi presupunînd o nouă integrare a modelului. O astfel de abordare a problemei este total neconvenabilă, atît datorită numărului mare de calcule, cît şi dificultăţii de a realiza o privire generală asupra importanţei relative a influenţelor variaţiilor diferitelor mărimi asupra dinamicii procesului.

Modalitatea modernă de studiu al *sensibilităţii directe* a sistemelor dinamice, prin calcularea matricelor funcţiilor de sensibilitate, elimină dificultăţile enunţate. Această modalitate a fost pusă la punct în automatică, cu referire la comanda optimală a proceselor şi la sinteza sistemelor de comandă [1—6], dar a fost utilizată în studiul sistemelor specifice industriei chimice, la început numai în cadrul unor probleme de optimizare [7]. În ultimii ani au apărut lucrări cu aplicaţii mai ample ale studiului analizei de sensibilitate directă în domeniul chimiei şi ingineriei chimice [8—14].

Analiza *sensibilităţii inverse* rezolvă problema diagnosticării tehnice a unui sistem dinamic, adică a determinării mărimii perturbaţiilor care provoacă abaterea dinamicii procesului de la traiectoria ideală, această abatere fiind cunoscută. Problema sensibilităţii inverse a fost enunţată de Tomović [5] şi reluată de Gorodetkij ş.a. [4], fără însă a fi dezvoltată şi aplicată la sisteme dinamice industriale. O prezentare a problemei, a unui algoritm de soluţionare şi o aplicaţie a acestuia la diagnosticarea tehnică a unui reactor chimic este dată în [15].

În această lucrare se prezintă, în rezumat, algoritmii utilizaţi pentru analiza generală de sensibilitate (directă şi inversă) a unui sistem dinamic şi se aplică aceşti algoritmi la studiul schimbătoarelor de căldură tip recipient cu manta, în regim tranzitoriu.

Dr. ing. ŞTEFAN UNGUREANU, ing. CORNELIU PETRILĂ şi prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic—Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Analiza generală de sensibilitate a unui sistem dinamic

1. *Analiza sensibilității directe*

Modelul matematic al unui sistem dinamic, sub forma ecuației vectoriale de stare, are forma generală:

$$\dot{\bar{x}}(\tau) = \bar{f}(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau) \tag{1}$$

cu condiția inițială:

$$\bar{x}(\tau_0) = \bar{x}_0. \tag{2}$$

Modelul este însoțit deseori de relația de calcul al vectorului mărimilor de ieșire:

$$\bar{y}(\tau) = \bar{g}(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau) \tag{3}$$

În aceste ecuații:

$\bar{x}(\tau)$ este vectorul mărimilor de stare, cu n elemente:
$\bar{f}, \bar{g}$ — vectorul funcțiilor f, respectiv g, continue și satisfăcînd condiția lui Lipschitz;
$\bar{y}(\tau)$ — vectorul mărimilor de ieșire, cu k elemente;
$\bar{p}$ — vectorul parametrilor (în care se includ și mărimile de comandă dacă acestea sînt constante în timp), cu m elemente;
τ — timpul.

Se definesc matricele funcțiilor de sensibilitate ale stării în raport cu:

— starea inițială $\overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(\tau, \tau_0)$:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(\tau, \tau_0) = \left[\frac{\partial x_i}{\partial x_{j,0}}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,n} \\ j = \overline{1,n} \end{matrix} \tag{4}$$

ca soluție a sistemului de ecuații diferențiale:

$$\dot{\overline{\overline{S}}}^{x}_{x_0}(\tau, \tau_0) = \overline{\overline{f}}_x(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau) \cdot \overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(\tau, \tau_0) \tag{5}$$

cu condiția inițială:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(\tau, \tau_0) = \overline{\overline{1}} \tag{6}$$

— parametrii (sensibilitate parametrică), $\overline{\overline{S}}^{x}_{p}(\tau)$:

$$\dot{\overline{\overline{S}}}^{x}_{p}(\tau) = \left[\frac{\partial x_i}{\partial p_j}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,n} \\ j = \overline{1,m} \end{matrix} \tag{7}$$

ca soluție a sistemului de ecuații diferențiale:

$$\dot{\overline{\overline{S}}}^{x}_{p}(\tau) = \overline{\overline{f}}_x(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau) \cdot \overline{\overline{S}}^{x}_{p}(\tau) + \overline{\overline{f}}_p(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau) \tag{8}$$

cu condiția inițială:

$$\overline{\overline{S}}^{x}_{p}(\tau_0) = \overline{\overline{0}} \tag{9}$$

Se definesc și matricile funcțiilor de sensibilitate ale ieșirii în raport cu:

— starea inițială $\overline{\overline{S}}^{y}_{x_0}(\tau, \tau_0)$;

$$\overline{\overline{S}}^{y}_{x_0}(\tau, \tau_0) = \left[\frac{\partial y_i}{\partial x_{j,0}}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,k} \\ j = \overline{1,n} \end{matrix} \tag{10}$$

calculată cu relația:

$$\overline{\overline{S}}^{y}_{x_0}(\tau, \tau_0) = \overline{\overline{g}}_x \cdot \overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(\tau, \tau_0) \tag{11}$$

— parametrii, $S^{y}_{p}(\tau)$:

$$\overline{\overline{S}}^{y}_{p}(\tau) = \left[\frac{\partial y_i}{\partial p_j}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,k} \\ j = \overline{1,m} \end{matrix} \tag{12}$$

calculată cu relația:

$$\overline{\overline{S}}^{y}_{p}(\tau) = \overline{\overline{g}}_x \cdot \overline{\overline{S}}^{x}_{p}(\tau) \tag{13}$$

În relațiile date, prin $\overline{\overline{f}}_x(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau)$, $\overline{\overline{f}}_p(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau)$, $\overline{\overline{g}}_x(\bar{x}(\tau), \bar{p}, \tau)$ s-au notat matricele jacobiene ale funcțiilor vectoriale $\bar{f}$ și $\bar{g}$ în raport cu $\bar{x}$ și $\bar{p}$.

Matricele funcțiilor de sensibilitate permit corelarea directă a abaterii stării și ieșirii în timp, $\overline{\Delta x(\tau)}$ și, respectiv, $\overline{\Delta y(\tau)}$, cu variațiile stării inițiale, $\overline{\Delta x_0}$, și ale parametrilor, $\overline{\Delta p}$, în întreg domeniul de variație a acestora [10]:

$$\begin{aligned} &\overline{\Delta_{x_0} x(\tau)} = \overline{\overline{S}}^{x}_{x_0}(\tau, \tau_0) \cdot \overline{\Delta x_0} \\ &\overline{\Delta_p x(\tau)} = \overline{\overline{S}}^{x}_{p}(\tau) \cdot \overline{\Delta p} \\ &\overline{\Delta x(\tau)} = \overline{\Delta_{x_0} x(\tau)} + \overline{\Delta_p x(\tau)} \end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned} &\overline{\Delta_{x_0} y(\tau)} = \overline{\overline{S}}^{y}_{x_0}(\tau, \tau_0) \cdot \overline{\Delta x_0} \\ &\overline{\Delta_p y(\tau)} = \overline{\overline{S}}^{y}_{p}(\tau) \cdot \overline{\Delta p} \\ &\overline{\Delta y(\tau)} = \overline{\Delta_{x_0} y(\tau)} + \overline{\Delta_p y(\tau)} \end{aligned} \tag{15}$$

unde $\overline{\Delta_{x_0} x(\tau)}$, $\overline{\Delta_{x_0} y(\tau)}$ și $\overline{\Delta_p x(\tau)}$, $\overline{\Delta_p y(\tau)}$ sînt, respectiv, abaterea stării și ieșirii cauzată de modificarea stării inițiale, $\overline{\Delta x_0}$, și cea cauzată de modificarea parametrilor la momentul inițial, $\overline{\Delta p}$.

Pentru a se putea compara și ordona influențele pe care le au variațiile diferitelor componente ale vectorilor $\bar{x}_0$ și $\bar{p}$ asupra stării și ieșirii sistemului, se definesc matricele funcțiilor de sensibilitate adimensionale:

— pentru stare:

$$\overline{\overline{S}}^{*x}_{x_0}(\tau, \tau_0) = \left[S^{x_i}_{x_{j,0}} \cdot \frac{x_{j,0}}{x_i}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,n} \\ j = \overline{1,n} \end{matrix} \tag{16}$$

$$\overline{\overline{S}}^{*x}_{p}(\tau) = \left[S^{x_i}_{p_j} \cdot \frac{p_j}{x_i}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,n} \\ j = \overline{1,m} \end{matrix} \tag{17}$$

— pentru ieșire:

$$\overline{\overline{S}}^{*y}_{x_0}(\tau, \tau_0) = \left[S^{y_i}_{x_{j,0}} \cdot \frac{x_{j,0}}{y_i}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,k} \\ j = \overline{1,n} \end{matrix} \tag{18}$$

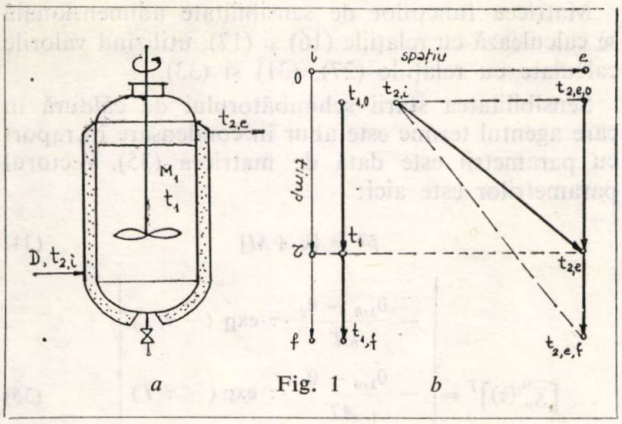
$$\overline{\overline{S}}^{*y}_{p}(\,\cdot\,) = \left[S^{y_i}_{p_j} \cdot \frac{p_j}{y_i}\right], \quad \begin{matrix} i = \overline{1,k} \\ j = \overline{1,m} \end{matrix} \tag{19}$$

2. *Analiza sensibilității inverse. Diagnosticarea tehnică [2, 15]*

Fie $\overline{q}$ vectorul mărimilor — componente ale vectorului stării inițiale și ale vectorului parametrilor — a căror modificare provoacă abaterea stării în timp și $\overline{\Delta q}$, vectorul variațiilor acestui vector. Dimensiunea vectorilor $\overline{q}$ și $\overline{\Delta q}$ este $l \leqslant n + m$.

Cunoscută fiind abaterea $\widetilde{\Delta x}(\tau)$ a traiectoriei stării sistemului dinamic real perturbat, $\widetilde{x}(\overline{q} + \Delta\overline{q}, \tau)$, de la traiectoria stării obținute prin integrarea modelului (1) a sistemului neperturbat, $\overline{x}(\overline{q}, \tau)$, definită de relația:

$$\widetilde{\Delta x}(\tau) = \widetilde{x}(\overline{q} + \overline{\Delta q}, \tau) - \overline{x}(\overline{q}, \tau), \qquad \tau \in [\tau_0, \tau] \tag{20}$$



a Fig. 1 *b*

analiza sensibilității inverse își propune să determine valorile elementelor vectorului perturbațiilor $\overline{\Delta q}$ care provoacă abaterea $\widetilde{\Delta x}(\tau)$.

Problema sensibilității inverse are o soluție unică, cu condiția ca vectorul $\overline{q}$ să fie compus numai din elemente pentru care vectorii $\bar{S}_j^x$, $j = \overline{1, l}$ sînt liniar independenți, unde:

$$\bar{S}_j^x = \left[S_{q_j}^{xi}(\tau)\right], \quad i = \overline{1, n} \tag{21}$$

$S_{q_j}^{xi}(\tau)$ fiind funcția de sensibilitate directă a stării x_i în raport cu elementul q_j al vectorului $\overline{q}$.

Odată îndeplinită această condiție, vectorul $\overline{\Delta q}$ se determină ca soluție a sistemului:

$$\underline{\underline{A}} \cdot \overline{\Delta q} = \overline{B} \tag{22}$$

în care $\underline{\underline{A}}$ este matricea Gram a sistemului de vectori $\bar{S}_j^x(\tau)$, $j = \overline{1, l}$, iar $\overline{B}$ se definește ca:

$$\overline{B} = \left[\left(S_j^x, \widetilde{\Delta x}\right)\right], \quad j = \overline{1, l} \tag{23}$$

Analiza generală de sensibilitate a schimbătoarelor de căldură tip recipient cu manta

1. *Modelul matematic*

Fie schimbătorul de căldură din figura 1 a. Lichidul din recipientul cu amestecare perfectă se răcește în timp, temperatura sa scăzînd de la $t_{1,0}$ la $t_{1,f}$ (fig. 1b). Agentul de răcire, cu debitul D, are la intrare în manta temperatura $t_{2,i}$, constantă; temperatura la ieșire din manta, $t_{2,e}$, variază în timp de la $t_{2,e,0}$ la $t_{2,e,f}$.
În timpul procesului termic, la un moment oarecare, lichidul tehnologic din recipient are temperatura t_1, iar agentul termic are la ieșirea din manta temperatura $t_{2,e}$. În figura 1 *b* se dă schema temperaturilor.

Se introduc variabile normalizate pentru temperaturi, luînd drept normă, de exemplu, temperatura inițială nominală a lichidului tehnologic, $t_{1,0}^*$; va rezulta, corespunzător:

$$\theta_1 = \frac{t_1}{t_{1,0}^*} \qquad \theta_{2,i} = \frac{t_{2,i}}{t_{1,0}^*} \qquad \theta_{2,e} = \frac{t_{2,e}}{t_{1,0}^*}$$

$$\theta_{1,0} = \frac{t_{1,0}}{t_{1,0}^*} \qquad \theta_{2,e,0} = \frac{t_{2,e,0}}{t_{1,0}^*} \tag{24}$$

$$\theta_{1,f} = \frac{t_{1,f}}{t_{1,0}^*} \qquad \theta_{2,e,f} = \frac{t_{2,e,f}}{t_{1,0}^*}$$

Bilanțurile energetice pentru lichidul din recipient și pentru agentul termic conduc la următorul model matematic, în forma ecuației de stare:

$$\dot{\theta}_1(\tau) = \frac{1}{T}\left(\theta_{2,i} - \theta_1(\tau)\right) \tag{25}$$

cu condiția inițială:

$$\theta_1(0) = \theta_{1,0} = 1 \tag{26}$$

în care vectorul de stare are un singur element, $\theta_1(\tau)$.

Soluția ecuației (25) cu condiția inițială (26) este:

$$\theta_1 = \theta_{2,i} + (\theta_{1,0} - \theta_{2,i}) \cdot \exp(-\tau/T) \tag{27}$$

unde T este constanta de timp, dată de relația:

$$T = \frac{MC_{p1}}{DC_{p2}} \cdot \frac{1}{1 - \exp(-kA/DC_{p2})} \tag{28}$$

Un caz particular al schimbătorului de căldură descris este acela în care agentul termic este abur în condensare sau lichid la fierbere, temperatura lui rămînînd neschimbată în cursul procesului termic.

Luînd în considerare, de pildă, cazul în care aburul în condensare ca agent termic cu temperatura $t_{2,i} = t_{2,e} = t_2$ constantă încălzește lichidul din recipient de la temperatura $t_{1,0}$ la temperatura $t_{1,f}$, modelul matematic rămîne neschimbat, dar constanta de timp T are valoarea:

$$T = \frac{MC_{p1}}{kA}. \tag{29}$$

Ecuația de stare este însoțită de relația de calcul al variabilei de ieșire, care aici este debitul masic de abur necesar:

$$D = -\frac{kA}{r} t_2(\theta_{1,0} - \theta_2) \exp(-\tau/T) \tag{30}$$

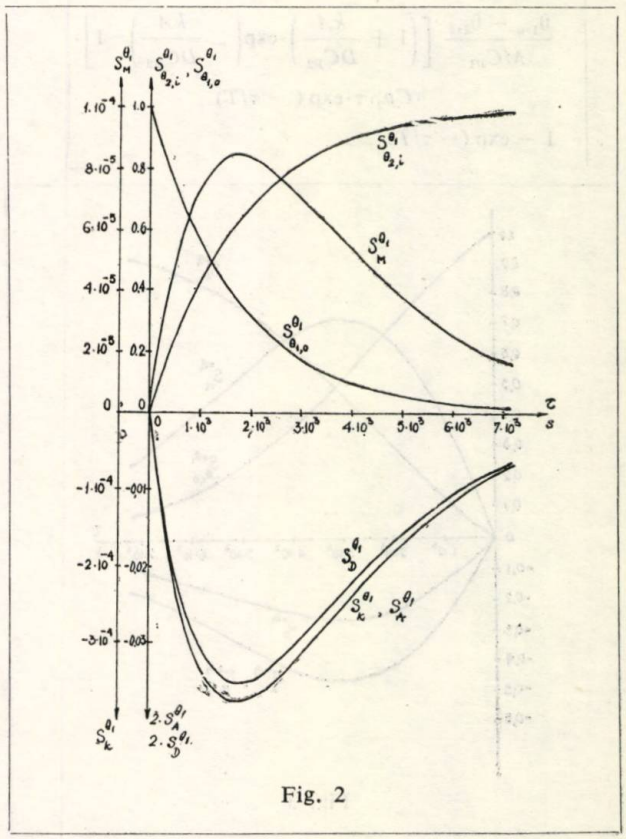


Fig. 2

r fiind căldura latentă de vaporizare a agentului termic, J/kg. Drept normă pentru temperaturi, a fost luată temperatura t_2.

2. *Analiza sensibilității directe*

Pentru analiza sensibilității directe se utilizează algoritmul descris în prima parte a acestei lucrări: este vorba de cazul în care modelul se integrează analitic și, deci, matricele de sensibilitate se calculează utilizînd relațiile de definiție (4), (7), (10), (12).

Funcția de sensibilitate a stării în raport cu starea inițială, aceeași pentru toate schimbătoarele de căldură luate în considerare, este:

$$S^{\theta_1}_{\theta_{1,0}}(\tau) = \exp(-\tau/T) \tag{31}$$

Sensibilitatea parametrică a schimbătorului de căldură din figura 1 *a* a fost analizată pentru următorii parametri: coeficientul total de transfer de căldură, k, drept element de proiectare, aria suprafeței de schimb de căldură, A, ca parametru constructiv, masa fluidului din recipient, M, ca parametru constructiv și de operare, debitul masic de agent termic, D, și temperatura fluidului de răcire la intrarea în aparat, ca parametri de operare. Așadar:

$$\bar{p}^T = [K\ A\ M\ D\ \theta_{2,i}] \tag{32}$$

Matricea funcțiilor de sensibilitate parametrică este:

$$[\bar{\bar{S}}^{\theta_1}_p(\tau)]^T = \begin{bmatrix} -\dfrac{\theta_{1,0}-\theta_{2,i}}{MC_{p1}}\exp\left(-\dfrac{kA}{DC_{p2}}\right)\cdot A\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \\ -\dfrac{\theta_{1,0}-\theta_{2,i}}{MC_{p1}}\exp\left(-\dfrac{kA}{DC_{p2}}\right)\cdot k\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \\ \dfrac{\theta_{1,0}-\theta_{2,i}}{MT}\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \\ \dfrac{\theta_{1,0}-\theta_{2,i}}{MC_{p1}}\left[\left(1+\dfrac{kA}{DC_{p2}}\right)\cdot\exp\left(-\dfrac{kA}{DC_{p2}}\right)-1\right]\cdot \\ \cdot Cp_2\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \\ 1-\exp(-\tau/T) \end{bmatrix} \tag{33}$$

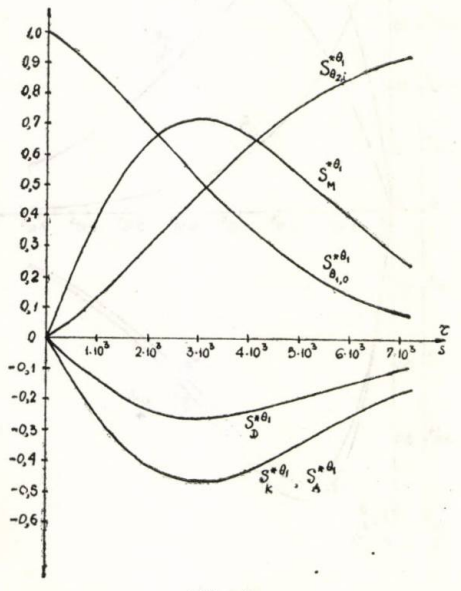


Fig. 3

Matricea funcțiilor de sensibilitate adimensională se calculează cu relațiile (16) și (17), utilizînd valorile calculate cu relațiile (27), (31) și (33).

Sensibilitatea stării schimbătorului de căldură în care agentul termic este abur în condensare în raport cu parametrii este dată de matricea (35). Vectorul parametrilor este aici:

$$\bar{p}^T = [k\ A\ M] \tag{34}$$

$$[\bar{\bar{S}}^{\theta_1}_p(\tau)]^T = \begin{bmatrix} -\dfrac{\theta_{1,0}-\theta_2}{kT}\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \\ -\dfrac{\theta_{1,0}-\theta_2}{AT}\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \\ \dfrac{\theta_{1,0}-\theta_2}{MT}\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \end{bmatrix} \tag{35}$$

Sensibilitatea ieșirii acestui schimbător este dată de relațiile:

$$\bar{\bar{S}}^{D}_{\theta_{1,0}}(\tau) = -\frac{kA}{r}t_2\exp(-\tau/T) \tag{36}$$

$$[\bar{\bar{S}}^{D}_p(\tau)]^T = \begin{bmatrix} \dfrac{A}{r}\cdot t_2\cdot(\theta_{1,0}-\theta_2)\cdot\left(\dfrac{\tau}{T}-1\right)\cdot\exp(-\tau/T) \\ \dfrac{K}{r}\cdot t_2\cdot(\theta_{1,0}-\theta_2)\cdot\left(\dfrac{\tau}{T}-1\right)\cdot\exp(-\tau/T) \\ -\dfrac{C_{p1}}{T^2r}\cdot t_2\cdot(\theta_{1,0}-\theta_2)\cdot\tau\cdot\exp(-\tau/T) \end{bmatrix} \tag{37}$$

Pentru calculul funcțiilor de sensibilitate adimensionale se folosesc relațiile (16) — (19), în care se introduc valorile calculate cu (27) și (35) — (37).

În figurile 2 și 3 se dau graficele sensibilității stării unui schimbător de căldură trasate după relațiile (27), (31) și (33), precum și ale sensibilității adimensionale. Pentru schimbătorul de căldură cu agent termic — abur în condensare —, relațiile (27), (31) și (35) conduc la grafice asemănătoare.

Diagramele din figura 2 permit să se calculeze în orice moment abaterea temperaturii fluidului din recipient, abatere cauzată de modificarea temperaturii inițiale și de modificarea parametrilor k, A, M, D, $\theta_{2,i}$, folosind relațiile (14).

Graficele din figurile 2 și 3 permit să se tragă următoarele concluzii:

— influența modificării temperaturii inițiale a lichidului din recipient asupra temperaturii sale în decursul procesului termic se stinge monoton în timp, tinzînd asimptotic către zero, pe cînd influența schimbării parametrilor k, A, M, D prezintă un maxim (pozitiv sau negativ), care apare după trecerea unei perioade de timp egală cu constanta de timp T, după care scade monoton;

— modificarea temperaturii agentului termic la intrare în manta are o influență maximă asupra temperaturii fluidului din recipient la sfîrșitul procesului termic;

— starea schimbătorului de căldură prezintă aceeași sensibilitate față de k și A;

— în prima parte a procesului termic, temperatura lichidului din recipient este mai puternic influențată de modificările parametrilor k, A, M și D decît de modificarea temperaturii agentului termic la intrarea în manta, după care în continuare influențele se inversează;

— în prima parte a procesului termic, temperatura fluidului din recipient este cel mai puternic influențată de modificarea temperaturii sale inițiale, iar în ultima parte a procesului, de modificarea temperaturii agentului termic la intrare în manta.

În figurile 4 și 5 se prezintă graficele sensibilității debitului necesar de abur la un schimbător de căldură cu manta, în care agentul termic este abur în condensare. Pe lîngă unele concluzii asemănătoare celor menționate, se remarcă faptul că influența modificării coeficientului total de transfer de căldură k sau a ariei suprafeței de schimb de căldură A asupra debitului necesar de abur își schimbă semnul la timpul $\tau = T$; aceasta înseamnă că la o scădere (la $\tau = 0$) a coeficientului k cu Δk, pînă la $\tau = T$ procesul termic consumă un debit micșorat de abur, la $\tau = T$ debitul de abur este cel nominal, iar pentru $\tau > T$, debitul de abur consumat este mai mare decît cel nominal, rămînînd astfel pînă la sfîrșitul procesului.

Graficele din figura 5 arată că influența relativă a modificării temperaturii inițiale a fluidului din recipient asupra debitului necesar de abur este constantă în timp și relativ mică în raport cu influența modificării parametrilor k, A și M.

3. *Analiza sensibilității inverse. Diagnosticarea tehnică*

În cazul schimbătorului de căldură prezentat în figura 1, condiția ca vectorii $\bar{S}_j^x$, j = 1,l să fie liniar

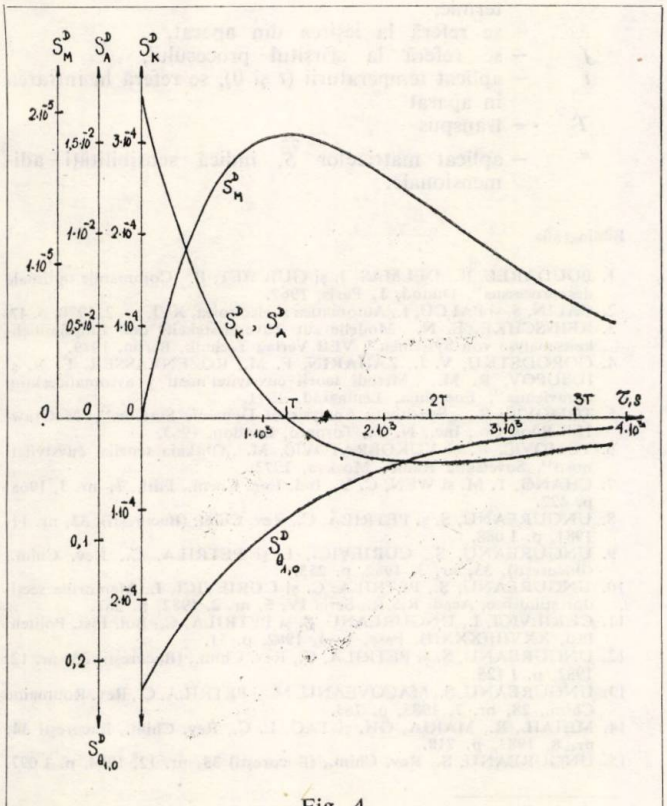


Fig. 4

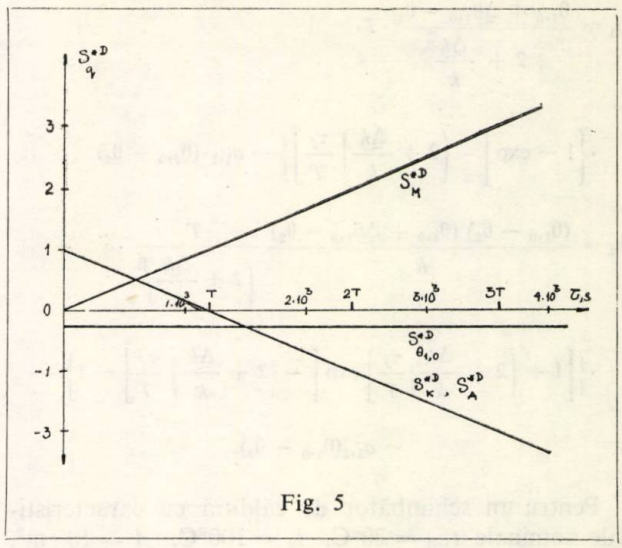


Fig. 5

independenți limitează aplicarea diagnosticării tehnice numai la situațiile în care vectorul $\bar{q}$ al mărimilor care se modifică determinînd abaterea stării este format din cel mult două elemente, unul fiind $\theta_{1,0}$ sau $\theta_{2,i}$, iar celălalt, oricare dintre parametrii k, A, M, D. Din aceeași cauză, diagnosticarea tehnică a schimbătorului de căldură cu agent termic — abur în condensare — este posibilă numai dacă una din componentele vectorului $\bar{q}$ este $\theta_{1,0}$, iar cealaltă, oricare dintre parametrii k, A, M. În ambele cazuri vectorul termenilor liberi $\bar{B}$ se calculează cu relația (23), folosind un calculator de proces ce funcționează în regim de culegere și prelucrare de date.

Pentru verificarea algoritmului cu care se realizează diagnosticarea tehnică și a preciziei acesteia, se va calcula $\widetilde{\Delta x}(\tau)$ după relația (20), în care, însă, în locul stării perturbate a sistemului dinamic real, $\tilde{x}(\bar{q} + \widetilde{\Delta q}, \tau)$, se introduce starea obținută prin perturbarea modelului, $\bar{x}(\bar{q} + \widetilde{\Delta q}, \tau)$, cu valori de testare date, $\widetilde{\Delta q}$.

Fie, de exemplu, schimbătorul de căldură cu agent termic — abur în condensare — în care se consideră, ca unice perturbații, modificarea temperaturii inițiale și schimbarea coeficientului total de transfer de căldură cu valori de testare $\widetilde{\Delta t_{1,0}}$ și, respectiv, $\widetilde{\Delta k}$.

Pentru $\tau \in [0, \tau_f]$, elementele matricei Gram $\bar{\bar{A}}$ și ale vectorului $\bar{B}$ (v.22) sînt:

$$a_{1,1} = \frac{T}{2}\left[1 - \exp\left(-\frac{2\tau_f}{T}\right)\right]$$

$$a_{1,2} = a_{2,1} =$$

$$= (\theta_{1,0} - \theta_2)\frac{T}{4 \cdot k} \cdot$$

$$\cdot\left[\left(\frac{2\tau_f}{T} + 1\right) \cdot \exp\left(-\frac{2\tau_f}{T}\right) - 1\right]$$

$$a_{2,2} =$$

$$= \left(\frac{\theta_{1,0} - \theta_2}{k}\right)^2 \cdot \qquad (38)$$

$$\cdot\left[\frac{T}{4} - \left(\frac{\tau_f^2}{2T} + \frac{\tau_f}{2} + \frac{T}{4}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2\tau_f}{T}\right)\right]$$

$$b_1 = \frac{\theta_{1,0} + \underset{\sim}{\Delta\theta}_{1,0} - \theta_2}{2 + \frac{\underset{\sim}{\Delta k}}{k}} \cdot T \cdot$$

$$\cdot \left\{1 - \exp\left[-\left(2 + \frac{\underset{\sim}{\Delta k}}{k}\right)\frac{\tau_f}{T}\right]\right\} - a_{1,1}\cdot(\theta_{1,0} - \theta_2)$$

$$b_2 = \frac{(\theta_{1,0} - \theta_2)\,(\theta_{1,0} + \underset{\sim}{\Delta\theta}_{1,0} - \theta_2)}{k} \cdot \frac{T}{\left(2 + \frac{\underset{\sim}{\Delta k}}{k}\right)^2} \cdot$$

$$\cdot \left\{\left[1 + \left(2 + \frac{\underset{\sim}{\Delta k}}{k}\right)\frac{\tau_f}{T}\right]\exp\left[-\left(2 + \frac{\underset{\sim}{\Delta k}}{k}\right)\frac{\tau_f}{T}\right] - 1\right\} -$$

$$- a_{1,2}(\theta_{1,0} - \theta_2).$$

Pentru un schimbător de căldură cu caracteristicile nominale $t_{1,0} = 20°C$, $t_2 = 100°C$, $A = 10$ m², $k = 500$ W/m²·K, $M = 3\,500$·kg, $C_{p1} = 1700$ J/kg·K, $r = 2{,}2584 \times 10^6$ J/kg, cu durata regimului tranzitoriu $\tau_f = 4 \cdot T$ şi valori de testare $\Delta t_{1,0} = 1°C$ şi $\Delta k = 25$ W/m²·K (5% din valorile nominale), aplicarea algoritmului diagnosticării tehnice cu valorile date de (38) dau ca rezultat $\Delta t_{1,0} = 1{,}05°C$ şi $\Delta k = 25{,}9$ W/m²·K. Apropierea valorilor găsite prin calcul de cele de testare permite să se aprecieze favorabil utilitatea şi precizia algoritmului folosit.

Concluzii

Analiza sensibilităţii directe, prin concluziile la care conduce dă informaţii preţioase atît pentru proiectantul, cît şi pentru operatorul care conduce un proces tehnologic a cărui dinamică este determinantă pentru calitatea produsului. Prin această analiză se obţin criterii obiective pentru alegerea utilajului şi conducerea procesului cu dinamică pretenţioasă.

Analiza sensibilităţii inverse, cu toate restricţiile şi dificultăţile implicate, rezolvă problema deosebit de importantă a diagnosticării tehnice a unui sistem dinamic. Această metodă se poate dovedi deosebit de utilă în determinarea valorilor modificărilor mărimilor care nu pot fi direct măsurate, înregistrînd efectul lor asupra stării sistemului dinamic.

Notaţii

- a — element al matricei $\overline{\overline{A}}$.
- A — aria suprafeţei de schimb de căldură, m².
- $\overline{\overline{A}}$ — matricea Gram a sistemului de vectori $\bar{S}_j^x$.
- b — element al vectorului $\bar{B}$.
- $\bar{B}$ — vector definit de relaţia (23),
- C_{p1} — căldura specifică la presiune constantă a lichidului din recipient, J/kg.K,
- C_{p2} — căldura specifică la presiune constantă a agentului termic, J/kg.K,
- D — debitul masic de agent termic, kg/s,
- $\bar{f}$ — vector de funcţii
- $\bar{g}$ — vector de funcţii
- k — coeficientul total de transfer de căldură, W/m²·K,
- l — numărul mărimilor luate în considerare la diagnosticarea tehnică,
- M — masa lichidului din recipient, kg,
- $\bar{p}$ — vectorul parametrilor,
- $\bar{q}$ — vectorul mărimilor luate în considerare la diagnosticarea tehnică,
- $\bar{S}_j^x$ — vectorul de sensibilitate definit de relaţia (21),
- $\overline{\overline{S}}_p^x$ — matricea funcţiilor de sensibilitate a stării în raport cu parametrii,
- $\overline{\overline{S}}_{x_0}^x$ — matricea funcţiilor de sensibilitate a stării în raport cu starea iniţială,
- $\overline{\overline{S}}_p^y$ — matricea funcţiilor de sensibilitate a ieşirii în raport cu parametrii,
- $\overline{\overline{S}}_{x_0}^y$ — matricea funcţiilor de sensibilitate a ieşirii în raport cu starea iniţială,
- t — temperatura, °C,
- T — constanta de timp definită de relaţiile (28) şi (29),
- $\bar{x}$ — vectorul de stare,
- $\bar{y}$ — vectorul mărimilor de ieşire,
- $\overline{\Delta p}$ — vectorul abaterilor parametrilor,
- $\widetilde{\Delta q}$ — vectorul perturbaţiilor de test aplicate sistemului prin modelul său matematic,
- $\overline{\Delta q}$ — vectorul perturbaţiilor mărimilor luate în considerare la diagnosticarea tehnică,
- $\overline{\Delta x}$ — vectorul abaterii stării determinat cu relaţia (14),
- $\widetilde{\Delta x}$ — vectorul abaterii stării sistemului dinamic real definit de relaţia (20),
- $\overline{\Delta y}$ — vectorul abaterii ieşirii determinat cu relaţiile (15),
- $\underset{\sim}{\Delta t_{1,0}}$, $\underset{\sim}{\Delta k}$ — elementele vectorului $\widetilde{\Delta q}$,
- θ — temperatura normată
- τ — timpul, s

Indici

- $_0$ — se referă la starea iniţială,
- $_1$ — aplicat temperaturii (t şi θ), se referă la lichidul din recipient,
- $_2$ — aplicat temperaturii (t şi θ), se referă la agentul termic,
- $_e$ — se referă la ieşirea din aparat,
- $_f$ — se referă la sfîrşitul procesului,
- $_i$ — aplicat temperaturii (t şi θ), se referă la intrarea în aparat
- ^{T} — transpus
- * — aplicat matricelor $\overline{\overline{S}}$, indică sensibilităţi adimensionale.

Bibliografie

1. BOUDAREL, R., DELMAS, J. şi GUICHET, P. ,,Commande optimale des processus", Dunod, 1, Paris, 1967.
2. CALIN, S. şi PALCU, I., Automatica şi electroica, XVI, nr. 2, 1970, p. 47.
3. REINSCHKE, E. N. ,,Modelle zur Zuverlässigkeits und Empfindlichkeitsanalyse von Systemen", VEB Verlag Technik, Berlin, 1979.
4. GORODETKIJ, V. I., ZAHARIN, F. M., ROZENVASSER, E. N. şi IUSUPOV, R. M., ,,Metodî teorii cuvstvitel'nosti v avtomatičeskom upravleniia", Energhiia, Leningrad, 1971.
5. TOMOVIČ, R., ,,Sensitivity Analysis of Dynamic Systems", McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., Toronto, London, 1963.
6. TOMOVIČ, R. şi VUKOBRATOVIČ, M. ,,Obškaia teoriia čuvstvitel' nosti", Sovetskoe Radio, Moskva, 1972.
7. CHANG, T. M. şi WEN, C. Y., Ind. Eng. Chem., Fdtl., 7, nr. 3, 1968, p. 422.
8. UNGUREANU, Ş. şi PETRILĂ, C., Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 11, 1981, p. 1 088.
9. UNGUREANU, Ş., CURIEVICI, I. şi PETRILA, C., Rev. Chim., (Bucureşti), 33, nr. 3, 1982, p. 255.
10. UNGUREANU, Ş., PETRILA, C. şi CURIEVICI, I., Memoriile secţiilor ştiinţifice, Acad. R.S.R., Seria IV, 5, nr. 2, 1982, p. 267.
11. CURIEVICI, I., UNGUREANU, Ş. şi PETRILA, C., Bul. Inst. Politeh. Iaşi, XXVIII(XXXII), Fasc. 1—4, 1982, p. 51.
12. UNGUREANU, Ş. şi PETRILA, C., Rev. Chim., (Bucureşti) 33, nr. 12, 1982, p. 1 125.
13. UNGUREANU, Ş., MACOVEANU, M. şi PETRILA, C., Rev. Roumaine Chim., 28, nr. 7, 1983, p. 763.
14. MIHAIL, R., MARIA, GH. şi TAO, L. C., Rev. Chim., Bucureşti 34, nr. 8, 1983, p. 718.
15. UNGUREANU, S., Rev. Chim., (Bucureşti) 35, nr. 12, 1984, p. 1 097.

Intrat în redacţie: 18.I.1984

BELARISA POPESCU
ANA SOCOLESCU
ION ILIUȚĂ

Efectul inhibitor de coroziune al amestecurilor de săruri cuaternare de amoniu

C.Z.: 620.193: 661.526.

Comportarea la coroziune a oțelului OL 42 în soluții de H_2SO_4 în prezența unor cloruri de dimetilcarboximetilamoniu (I) și cloruri de dialchilmetilcarboximetilamoniu (II) s-a urmărit cu ajutorul curbelor de polarizare, în scopul stabilirii curentului de coroziune din rezistența de polarizare. S-a urmărit variația cu concentrația sărurilor cuaternare de amoniu a următorilor parametri: curent de coroziune, viteză de coroziune, grad de acoperire și eficiență de inhibare.

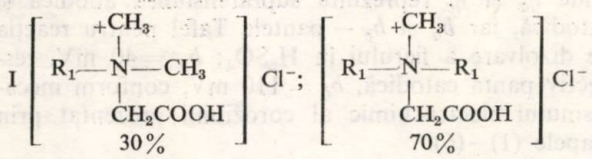
The corrosion behaviour of steel OL 42 in solution of H_2SO_4 in the presence of dimethylcarboximethylammoniumcloride (I) and dialchilmethylcarboximethylammoniumchloride (II) was studied by anodic and cathodic polarization curves for the determination of corrosion rate from polarization resistance. The corrosion rate, the degree of coverage and the inhibition efficienty was studied by the change of quaternary ammonium salt concentration.

Поведение при коррозий стали ОЛ 42 в растворах H_2SO_4 при наличии диметил-карбоксиметилхлорида аммония (I) и диалкил-метилкарбоксиметилхлорида аммония (II) исследовали с помощью кривой поляризации, в целях определения тока коррозии из сопротивления поляризации. Анализировано колебание с концентрацией четвертичных аммиачных солей следующих параметров: ток коррозии, скорость коррозии, коэффициент перекрытия, эффективность замедления.

Utilizarea inhibitorilor organici de coroziune a căpătat în ultimul timp o importanță deosebită în tehnologiile din industria constructoare de mașini, mai ales în procesele de decapare din industria metalurgică. Un rol deosebit îl au inhibitorii organici în combaterea coroziunii la extracția țițeiului, în procesele de dezincrustare din industria chimică și energetică.

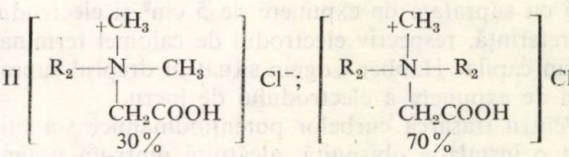
Mecanismul de acțiune a inhibitorilor organici constă în adsorbția la interfața metal—mediu corosiv. Acesta este un fenomen complex, dependent de natura și starea suprafeței metalului, de temperatură, de *p*H-ul mediului corosiv, de prezența tuturor substanțelor și impurităților din mediul corosiv.

Sărurile cuaternare de amoniu testate sînt substanțe tehnice în amestec sinergetic conform structurilor (I) și (II):



$R_1 = C_{13}H_{27}$

Dr. chim. BELARISA POPESCU și dr. ing. ION ILIUȚĂ, Institutul Politehnic—București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. ANA SOCOLESCU, Academia de Studii Economice—București. Facultatea de Planificare și Cibernetică Economică.



$R_1 = {}'C_{13}H_{27}$ $\qquad$ $R_2 = C_{16}H_{32}$

Lucrarea își propune elucidarea unor aspecte practice și teoretice ale aplicării amestecurilor de săruri cuaternare de amoniu — alchil sau dialchil de amoniu — în procesul de protecție anticorosivă a materialelor feroase în mediu de acid sulfuric 10%.

Partea experimentală

S-a urmărit determinarea curentului și a vitezei de coroziune și s-au studiat factorii ce influențează adsorbția sărurilor cuaternare de amoniu (I) și, respectiv, (II) pe aliaje feroase, în soluții de H_2SO_4 10%.

În studiul mecanismului de acțiune a sărurilor cuaternare prin metode electrochimice, s-a folosit un electrod OLC-42 avînd compoziția: 0,12% C; 0,55% Al și 0,02% Si, cu suprafața expusă mediului corosiv de 1 cm^2. Suprafața electrodului de lucru a fost șlefuită cu hîrtie metalografică pînă la granulația 800. După șlefuire, probele au fost degresate în benzen, spălate cu apă distilată și acetonă. Studiul electrochimic al acțiunii sărurilor cuaternare de amoniu

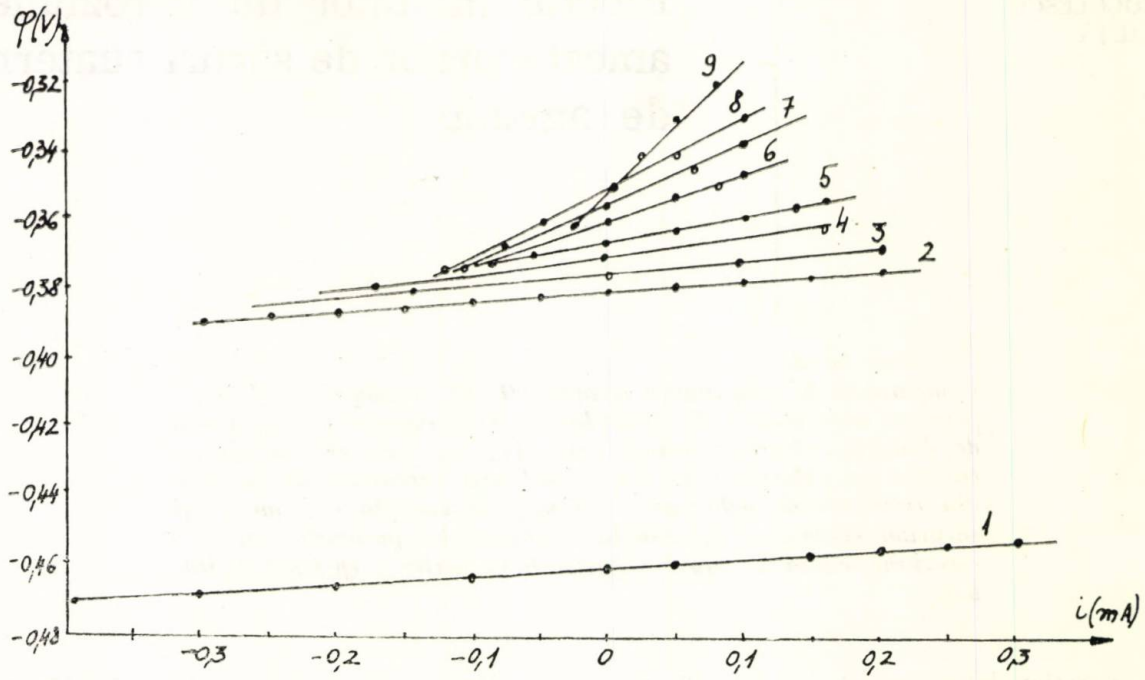


Fig. 1. Curbele de polarizare pentru OLC24 în H_2SO_4 10% cu săruri cuaternare de amoniu (I), în concentraţii de (g/l): *1* – 0; *2* – 0,13896; *3* – 0,277; *4* – 0,5547; *5* – 1,1096; *6* – 2,21; *7* – 2,6; *8* – 3,094; *9* – 3,95.

(I,II) a constat în determinarea parametrilor electrochimici: potenţial de coroziune φ_{cor}, curent anodic şi catodic i_c la un potenţial cu 10 mV mai pozitiv şi cu 10 mV mai negativ decît potenţialul de coroziune, cu ajutorul metodei potenţiodinamice cu viteză mică de baleiere, 6mV/min.

S-a utilizat o celulă de sticlă cu trei electrozi: electrodul de lucru OLC 42, electrodul auxiliar de platină cu suprafaţa de expunere de 5 cm^2 şi electrodul de referinţă, respectiv electrodul de calomel terminat cu un capilar Habber Loggin situat în dreptul suprafeţei de expunere a electrodului de lucru.

Pentru trasarea curbelor potenţiodinamice s-a utilizat o instalaţie obişnuită, alcătuită dintr-un potenţiostat şi un pilot TACCUSSEL, un voltmetru electronic (cu rezistenţa de intrare de 10 MΩ). Curbele de polarizare au fost înregistrate cu un grafispot, tip SEPHRAM.

Rezultate şi discuţii

Pentru analiza sărurilor cuaternare de amoniu în calitate de inhibitori asupra oţelului OLC 42, în soluţii de H_2SO_4, cu ajutorul metodei rezistenţei de polarizare ce necesită cunoaşterea pantei anodice b_a şi a celei catodice, s-a avut în vedere mecanismul electrochimic al coroziunii fierului în H_2SO_4.

Coroziunea fierului în H_2SO_4 prezintă o pantă catodică b_c cu o valoare egală cu 110 mV. Pentru această valoare a pantei catodice reacţia catodică de reducere a ionului de hidrogen are loc în două etape [1]:

$$H^+ + e^- \rightarrow H_{ads} \quad (1)$$

$$2\,H_{ads} \rightarrow H_2 \quad (2)$$

unde prima etapă (1) este determinantă de viteză.

Pentru dizolvarea anodică se adoptă mecanismul de reacţie următor:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeOH_{ads} + H^+ + e^- \quad (3)$$

$$FeOHads \rightleftharpoons FeOH^+ + e^+ \quad (4)$$

$$FeOH^+ + H^+ \rightleftharpoons Fe^{+2} + H_2O \quad (5)$$

unde etapa determinantă de viteză este etapa (4). Panta anodică, pentru acest mecanism [2, 3] este de 40 mV.

Pentru aspecte legate de adsorbţia inhibitorilor de coroziune, s-a ţinut seamă de completările făcute de K e l l y [4] mecanismului Bockris:

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons Fe\,(H_2O_{ads}) \quad (6)$$

Reacţia (6) nu modifică parametrii cinetici, dar ţine cont de adsorbţia apei la interfaţa metal-soluţie acidă.

Determinarea curentului de coroziune cu ajutorul rezistenţei de polarizare constă în aplicarea relaţiilor exponenţiale ale lui Butler şi Volmar pentru i_a şi i_c:

$$i_a = i_{cor}\, e^{\frac{\eta_a}{b_a}} \quad \text{şi} \quad i_c = -\, i_{cor}\, e^{-\frac{\eta_c}{b_c}}$$

unde η_a şi η_c reprezintă supratensiunea anodică şi catodică, iar b_a şi b_c – pantele Tafel pentru reacţia de dizolvare a fierului în H_2SO_4; $b_a = 40$ mV, respectiv panta catodică, $b_c = 110$ mV, conform mecanismului electrochimic al coroziunii prezentat prin etapele (1)–(6).

Considerînd o modificare a valorii potenţialului de electrod cu 10 mV în jurul potenţialului de coroziune notat cu $\Delta\eta$, acestei variaţii de potenţial în domeniul anodic îi corespunde o valoare i_a, iar în domeniul catodic o valoare i_c.

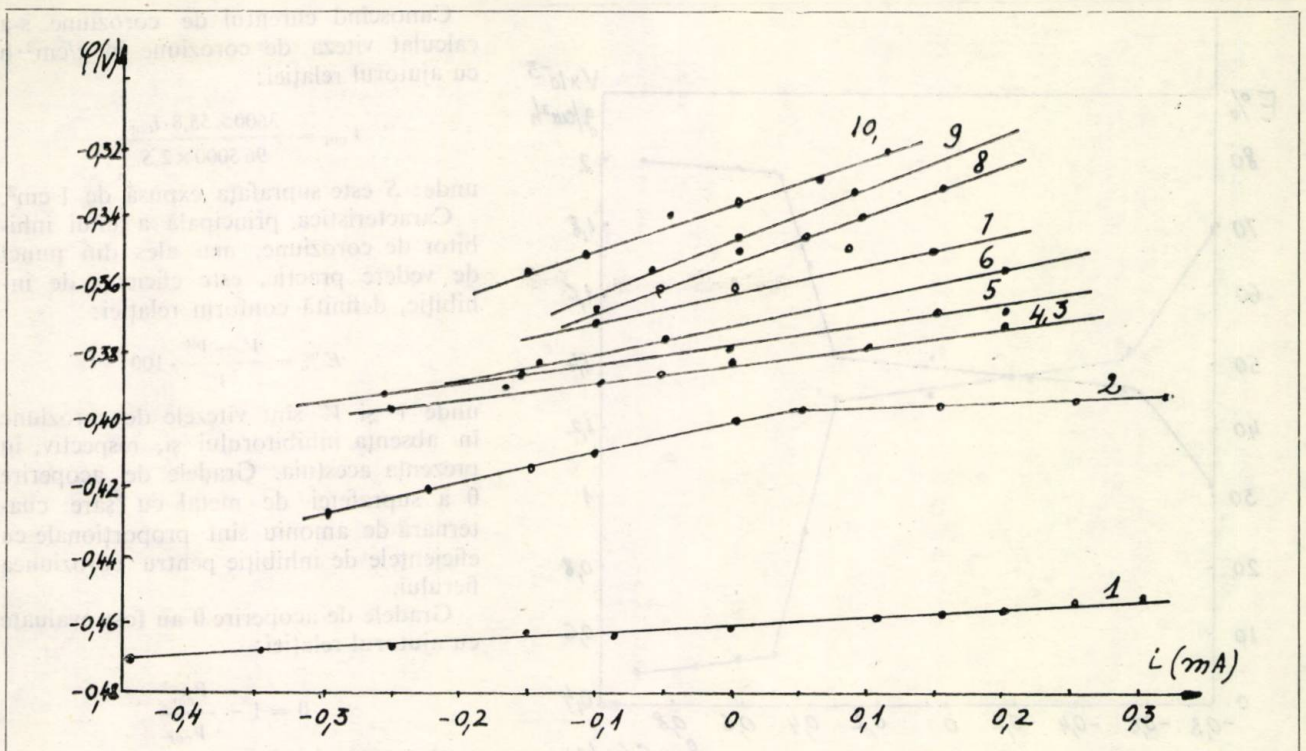


Fig. 2. Curbele de polarizare pentru OLC42 în H_2SO_4 10% cu săruri cuaternare de amoniu (II), în concentrație de (g/l): *1* – 0; *2* – 0,1131; *3* – 0,250; *4* – 0,4525; *5* – 0,905; *6* – 1,81; *7* – 3·62; *8* – 4,00; *9* – 7,342 *10* – 12,0.

Tabelul 1

VARIAȚIA CURENȚILOR DE COROZIUNE PENTRU AMESTECURI DE SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU (I)

Nr. crt.	Concentrația H_2SO_4 10% g/l	log C	φ_{cor} V	i_c, mA	i_a, mA	i_{cor}, mA	$V_{cor} \times 10^{-3}$ g/cm²h	E%	θ
1	0	—	−0,460	0,400	0,300	2,0510	2,7190	—	—
2	0,13896	−0,8571	−0,393	0,221	0,357	1,3814	1,8316	32,63	0,3263
3	0,27737	−0,5569	−0,379	0,170	0,200	1,0841	1,4373	47,135	0,4713
4	0,55475	−0,2550	−0,380	0,150	0,200	1,0255	1,3935	48,740	0,4874
5	1,10960	0,0450	−0,375	0,150	0,180	0,9669	1,2820	52,850	0,5285
6	2,21900	0,3461	−0,377	0,140	0,200	0,9962	1,3208	51,420	0,5142
7	2,60000	0,4140	−0,360	0,100	0,140	0,7032	0,9320	65,700	0,6570
8	3,09400	0,4400	−0,350	0,066	0,0825	0,4351	0,5768	78,780	0,7878
9	3,95000	0,5965	−0,346	0,0627	0,0629	0,4264	0,5653	79,200	0,7920
10	7,90000	0,8976	−0,340	0,0629	0,0660	0,3770	0,4990	81,610	0,8161
11	10,10000	1,0040	−0,340	0,0640	0,0650	0,3779	0,5011	81,560	0,8156

Tabelul 2

VARIAȚIA CURENȚILOR DE COROZIUNE PENTRU AMESTECURI DE SĂRURI CUATERNARE DE AMONIU (II)

Nr. crt.	Concentrația H_2SO_4 10%, g/l	log C	φ_{cor}	i_a, mA	i_c, mA	i_{cor}, mA	$V_{cor} \times 10^{-3}$ g/cm²h	E%	θ
1	0	—	−0,460	0,300	0,400	2,0510	2,7190	—	—
2	0,1131	−0,9460	−0,380	0,300	0,250	1,6115	2,1366	21,41	0,2141
3	0,2500	−0,6020	−0,375	0,250	0,200	1,3185	1,7481	35,70	0,3570
4	0,4525	−0,3440	−0,370	0,165	0,165	0,9669	1,2820	52,85	0,5285
5	0,9050	−0,0433	−0,365	0,140	0,120	0,7168	1,0100	62,85	0,6285
6	1,8100	0,2570	−0,360	0,098	0,098	0,5742	0,7613	72,00	0,7200
7	3,6200	0,5587	−0,355	0,072	0,075	0,4307	0,5710	78,99	0,7899
8	4,0000	0,6000	−0,350	0,056	0,049	0,3076	0,4070	84,99	0,8499
9	7,3420	0,8650	−0,350	0,049	0,029	0,2285	0,3030	87,86	0,8786
10	12,0000	1,0790	−0,350	0,055	0,033	0,2578	0,3418	87,42	0,8742

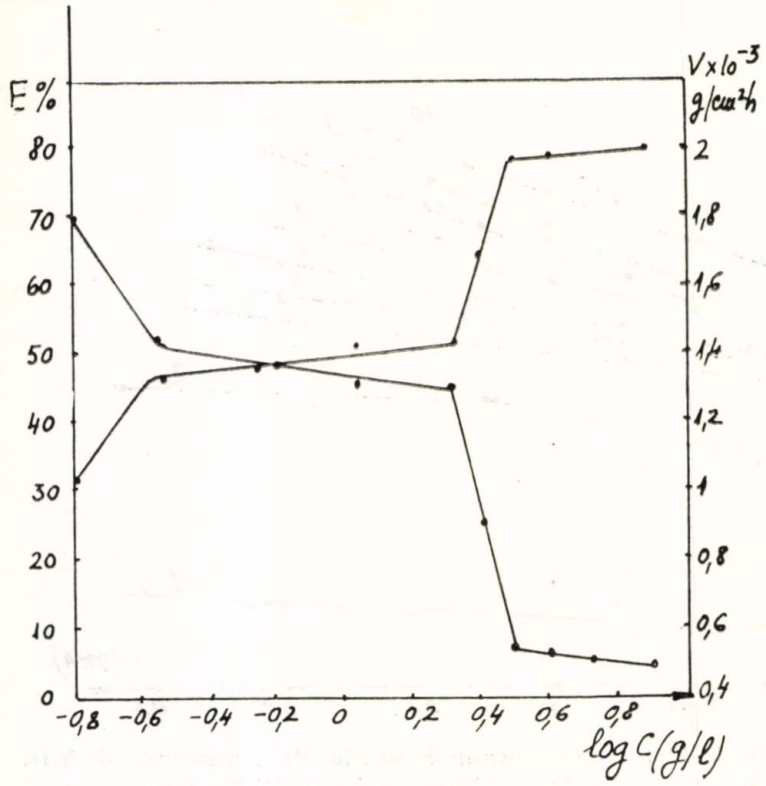


Fig. 3. Dependența eficienței de inhibiție (E, %) și a vitezei de coroziune de log C în săruri cuaternare de amoniu (I).

Variația de curent va fi:

$$\Delta i = \Delta i_a + \Delta i_c$$

Împărțind toți termenii la $\Delta\eta$ se obține:

$$\frac{\Delta i}{\Delta \eta} = \frac{\Delta i_a}{\Delta \eta} + \frac{\Delta i_c}{\Delta \eta}$$

$\frac{\Delta i}{\Delta \eta}$ reprezintă raportul unei intensități de curent cu o diferență de potențial și are dimensiunile unei conductanțe $\frac{i}{R_{pol}}$. Deci,

$$R_{pol} = \frac{\Delta \eta}{\Delta I}$$

Se poate aproxima $\frac{\Delta i}{\Delta \eta}$ calculînd derivata $\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}\eta}$.

$$\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}\eta} = \frac{\mathrm{d}i_a}{\mathrm{d}\eta} + \frac{\mathrm{d}i_c}{d\eta}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}i_a}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\varphi cor} = \frac{i_{cor}}{b_a} \text{ și } \left(\frac{\mathrm{d}i_c}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\varphi cor} = \frac{i_{cor}}{b_c}$$

Se obține:

$$\left(\frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}\eta}\right)_{\varphi cor} = i_{cor}\left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c}\right)$$

de unde:

$$i_{cor} = \frac{1}{R_{pol}}\left(\frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c}\right)$$

Cunoscînd curentul de coroziune s-a calculat viteza de coroziune în g/cm²·h cu ajutorul relației:

$$V_{cor} = \frac{3600 \times 55{,}8 \cdot i_{cor}}{96\,5000 \times 2\,S}$$

unde: S este suprafața expusă de 1 cm².

Caracteristica principală a unui inhibitor de coroziune, mai ales din punct de vedere practic, este eficiența de inhibiție, definită conform relației:

$$E\,\% = \frac{V - V'}{V'} \cdot 100$$

unde V și V' sînt vitezele de coroziune în absența inhibitorului și, respectiv, în prezența acestuia. Gradele de acoperire θ a suprafeței de metal cu sare cuaternară de amoniu sînt proporționale cu eficiențele de inhibiție pentru coroziunea fierului.

Gradele de acoperire θ au fost evaluate cu ajutorul relației:

$$\theta = 1 - \frac{V'_{cor}}{V_{cor}}$$

Sărurile cuaternare de amoniu studiate au proprietăți bune de inhibiție pe un domeniu anumit de concentrații în coroziunea oțelului OLC-42 în soluții de H_2SO_4 10%.

Aceste proprietăți sînt puse în evidență prin scăderea curenților și a vitezelor de coroziune calculate cu ajutorul metodei rezistenței de polarizare, ca o

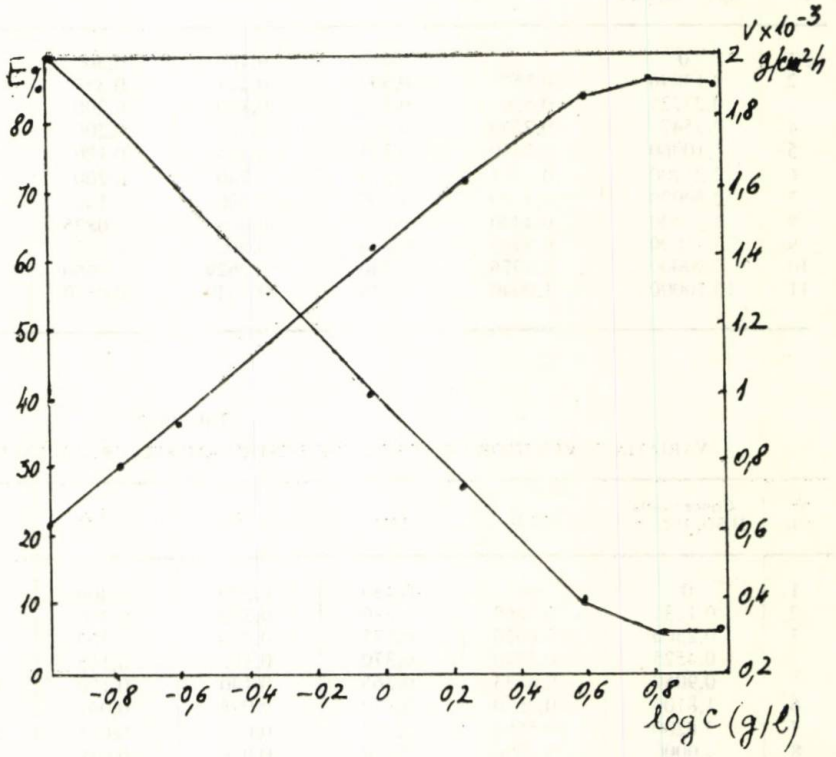


Fig. 4. Variația gradului de acoperire θ cu log C pentru amestecul de săruri cuaternare de amoniu (I).

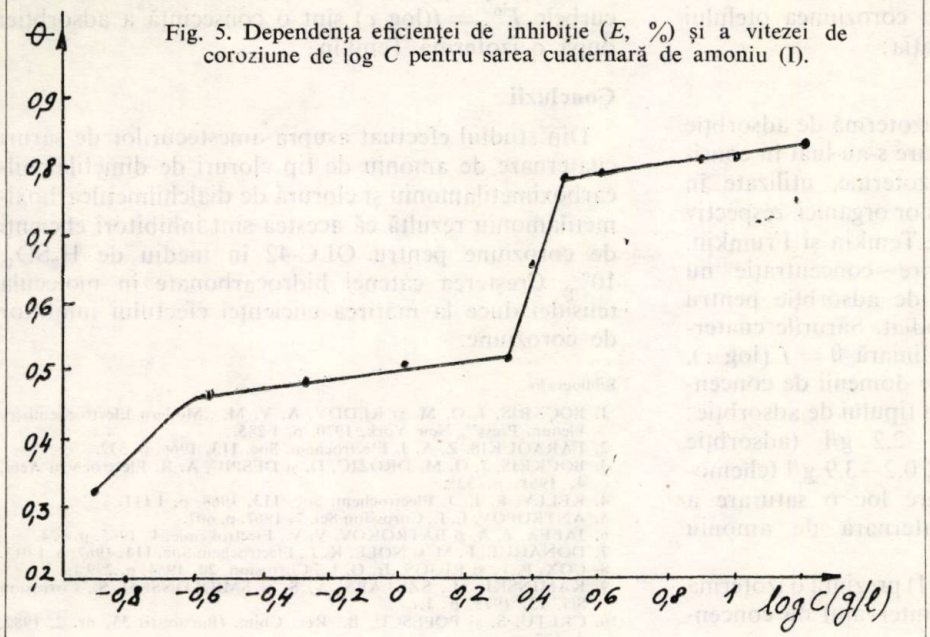


Fig. 5. Dependența eficienței de inhibiție (E, %) și a vitezei de coroziune de log C pentru sarea cuaternară de amoniu (I).

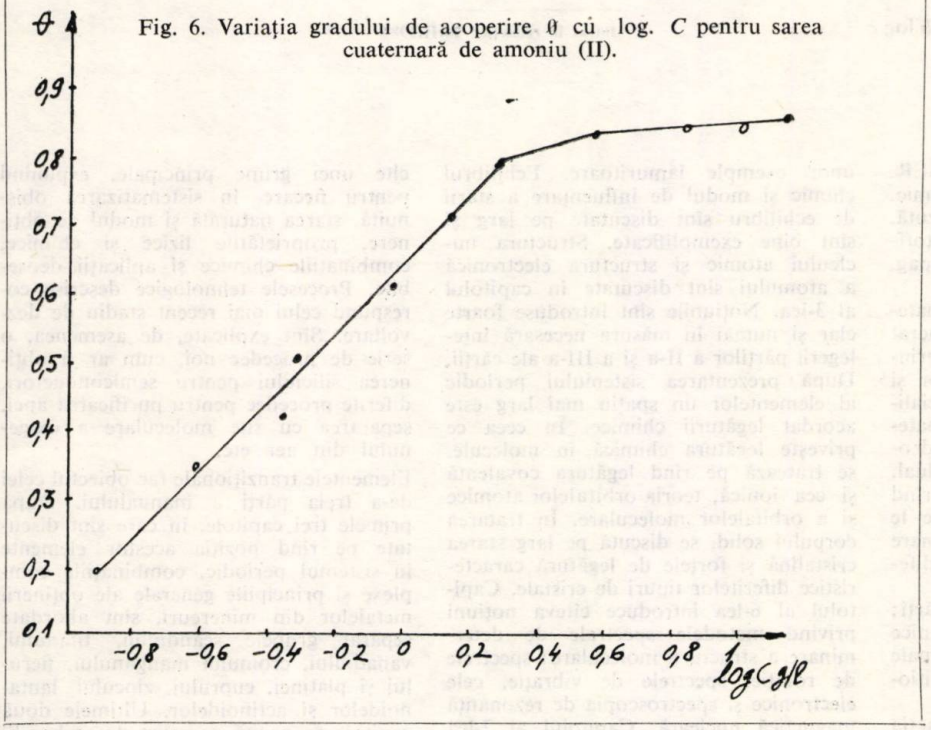


Fig. 6. Variația gradului de acoperire θ cu log. C pentru sarea cuaternară de amoniu (II).

consecință a modificării curenților anodici și catodici în zona potențialului de coroziune. Sărurile cuaternare de amoniu, așa cum rezultă din figurile 1 și 2, determină un control mixt pentru toate concentrațiile asupra procesului de coroziune, fiind modificate în aceeași măsură pantele și valorile curenților anodici și catodici.

În tabelele 1 și 2 se arată o creștere a eficienței de inhibiție și, respectiv, o micșorare a vitezei de coroziune pe intervalul de concentrații 0,1—10 g/l.

În figurile 3 și 4 se prezintă dependența eficienței de inhibiție și a vitezei de coroziune de logaritmul concentrației în sare cuaternară de amoniu. Curbele prezintă trei domenii: intervalul concentrațiilor mici, al concentrațiilor intermediare și al concentrațiilor mari.

Pe întregul interval de concentrații în zona potențialului de coroziune, sărurile cuaternare se adsorb pe suprafața probei metalice înlocuind moleculele de apă adsorbită conform relației:

$$SQ_{sol} + H_2O_{ads} \rightleftharpoons SQ_{ads} + H_2O$$

Adsorbția amestecurilor de săruri cuaternare studiate se datorește unei coadsorbții anion-cation, deoarece suprafața fierului în H_2SO_4 la potențialul de coroziune este încărcată pozitiv [5, 6].

Prin adsorbția sărurilor cuaternare pe Fe și aliajele sale are loc un efect de deblocare a centrilor de coroziune, ceea ce duce la o scădere a vitezei tuturor proceselor, deci la o scădere a vitezei de coroziune reflectată (fig. 3 și 4) de dependență $E\% = f$ (log c).

Pentru concentrații mici, cuprinse între 0,1 și 2,2 g/l, are loc o adsorbție fizică, care reprezintă rezultatul dintre legăturile slabe de tip van der Waals sau electrostatice, o adsorbție localizată și specifică.

Pe intervalul de concentrații intermediare cuprinse între 2,2 și 3,9 g/l are loc o chemosorbție, o adsorbție nelocalizată, cu formarea unei legături metal—sare cuaternară. Chemosorbția depinde de caracterul donor sau acceptor al fierului sau aliajului său și al substanței cationice. Acceptorul OL-42 acceptă electroni liberi de la azot, sau pot apărea interacțiuni cu electronii dublei legături.

Pentru chemosorbție, care nu depinde de sarcina suprafeței, efectul blocării este preponderent, fiind blocate și procesele anodice și cele catodice.

Ca argument în favoarea chemosorbției este controlul mixt al coroziunii pe acest interval de concentrații și eficiența mare de inhibiție. La grade de acoperire mari, D o n a h m e [7] consideră că, alături de adsorbția propriu-zisă, cu înlocuirea moleculelor de apă de la interfață, procesul de inhibiție este constituit dintr-o serie de procese chimice și electrochimice.

Pentru domeniul concentrațiilor de 3,9—10 g/l se observă o aplatizare a curbei $E\% = f$(log c) (fig. 3 și 4).

Gradele de acoperire sînt proporționale cu eficiențele de inhibiție [8, 9] și pentru coroziunea oțelului OLC-42 se poate considera relația:

$$E\,\% = k\,\theta$$

În vederea stabilirii tipului de izotermă de adsorbție a amestecurilor sărurilor cuaternare s-au luat în considerație principalele tipuri de izoterme, utilizate în studiile de adsorbție ale inhibitorilor organici, respectiv izotermele Freundlich Langmuir, Temkin și Frumkin.

Dependența grad de acoperire—concentrație nu permite trasarea unei izoterme de adsorbție pentru tot domeniul de concentrații studiat. Sărurile cuaternare (I) prezintă o dependență liniară $\theta = f(\log c)$, care își schimbă panta pe diferite domenii de concentrații, dovedind astfel modificarea tipului de adsorbție: pentru concentrații mici, 0,1—2,2 g/l (adsorbție fizică), concentrații intermediare, 0,2—3,9 g/l (chemosorbție) și 3,9—10 g/l, unde are loc o saturare a întregii suprafețe cu sare cuaternară de amoniu adsorbită (fig. 5.)

Sarea cuaternară de amoniu (II) prezintă o izotermă de adsorbție de tip Temkin pe intervalul de concentrații de 0,1—4 g/l: (fig. 6)

$$f\theta = kc \text{ sau } \theta = b \log c$$

Din proporționalitatea E cu θ rezultă faptul că curbele $E\% = f(\log c)$ sînt o consecință a adsorbției după o izotermă Temkin.

Concluzii

Din studiul efectuat asupra amestecurilor de săruri cuaternare de amoniu de tip cloruri de dimetilalchilcarboximetilamoniu și clorură de dialchilmetilcarboximetilamoniu rezultă că acestea sînt inhibitori eficienți de coroziune pentru OLC-42 în mediu de H_2SO_4, 10%. Creșterea catenei hidrocarbonate în molecula tensidei duce la mărirea eficienței efectului inhibitor de coroziune.

Bibliografie

1. BOCKRIS, J. O. M. și REDDY, A. V. M. ,,Modern Electrochemistry Plenum Press'', New York, 1970, p. 1 285.
2. FARAOUKIS, Z. A. J. Electrochem. Soc. **113**, 1966, p. 532.
3. BOCKRIS, J. O. M. DROZIC, D. și DESPIC, A. R. Electrochem Acta, **4**, 1961, p. 325.
4. KELLY, E. J., J. Electrochem. Soc. **113**, 1968, p. 1 111.
5. ANTROPOV, L. I., Corossion Sci. **7**, 1967, p. 607.
6. JAFFA, Z. A. și BATROKOV, V. V., Electrokemie, **1**, 1965, p. 124.
7. DONAHUE, F. M. și NOLE, K. J., Electrochem Soc. **114**, 1967, p. 1 013.
8. COX, P. F. și RIGGS, Jr. O. L., Corrosion, **20**, 1964, p. 299 t.
9. KAMINSKI, M., SZKLARSKA, S. și SMIOLONSKO, S., Corrosion Sci. **13**, 1973, p. 1.
10. CREȚU, S. și POPESCU, B., Rev. Chim. (București) **33**, nr. 2, 1982, p. 177.

Intrat în redacție: 24.II.1984

recenzii

K. WESTERMANN, K-H. NÄSER, G. BRANDES: Anorganische Chemie. **Chimie anorganică.** Ediția a 12-a revăzută. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, R.D.G., 1984, 700 pag.

În această ediție a manualului, materialul anterior a fost astfel prelucrat și completat încît să corespundă cerințelor actuale ale formării inginerilor și cadrelor din diverse institute de specialitate. Prin modul de organizare a materialului, manualul poate fi folosit deosebit de bine și pentru studiul individual. Cartea se adresează în primul rînd studenților iar, prin datele pe care le conține, constituie o sursă de informare cuprinzătoare pentru specialiștii din diferite domenii de activitate.

Noua prezentare conține trei părți: bazele generale ale chimiei anorganice (partea I), elementele grupelor principale (partea a II-a) și elementele tranziționale (partea a III-a).

Prezentarea primei părți începe cu reacția chimică și noțiunile fizico-chimice legate de aceasta. Apoi, pe baza noțiunilor despre structura atomului, se trece la discutarea legăturii chimice în molecule și în solide. După un capitol nou introdus, care discută bazele metodelor spectrale de investigare a structurii moleculare, sînt tratate reacțiile chimice cele mai importante ale chimiei anorganice. Capitolele privind cinetica de reacție și echilibrele de fază au rămas în esență nemodificate față de ediția anterioară. Toate aceste probleme sînt grupate în zece capitole. În primul, se recapitulează pe scurt noțiunile și legile fundamentale ale chimiei. În capitolul privind reacția chimică, introducerea noțiunilor de entalpie, entropie și entalpie liberă de reacție este făcută intuitiv și pe baza unor exemple lămuritoare. Echilibrul chimic și modul de influențare a stării de echilibru sînt discutate pe larg și sînt bine exemplificate. Structura nucleului atomic și structura electronică a atomului sînt discutate în capitolul al 3-lea. Noțiunile sînt introduse foarte clar și numai în măsura necesară înțelegerii părților a II-a și a III-a ale cărții. După prezentarea sistemului periodic al elementelor un spațiu mai larg este acordat legăturii chimice. În ceea ce privește legătura chimică în molecule, se tratează pe rînd legătura covalentă și cea ionică, teoria orbitalelor atomice și a orbitalelor moleculare. În tratarea corpului solid, se discută pe larg starea cristalină și forțele de legătură caracteristice diferitelor tipuri de cristale. Capitolul al 6-lea introduce cîteva noțiuni privind metodele spectrale de determinare a structurii moleculare: spectrele de rotație, spectrele de vibrație, cele electronice și spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară. Capitolul al 7-lea cuprinde clasificarea reacțiilor chimice după molecularitate și după modul de redistribuire a electronilor. Dintre acestea din urmă, sînt discutate pe larg numai două clase, și anume, reacțiile acid-bază și reacțiile redox. Se introduc noțiuni de cinetică de reacție și se discută pe scurt dependența vitezei de reacție de concentrație, temperatură și de prezența catalizatorilor. Prima parte a cărții se încheie prin prezentarea problemelor legate de transformările și echilibrele de fază și un capitol scurt intitulat ,,Geochimie'', în care se discută resursele naturale și nivelul actual de consum pentru diversele elemente.

În partea a doua, cea mai cuprinzătoare a cărții, fiecare capitol tratează elementele cîte unei grupe principale, expunînd pentru fiecare, în sistematizarea obișnuită, starea naturală și modul de obținere, proprietățile fizice și chimice, combinațiile chimice și aplicații deosebite. Procesele tehnologice descrise corespund celui mai recent stadiu de dezvoltare. Sînt explicate, de asemenea, o serie de procedee noi, cum ar fi obținerea siliciului pentru semiconductori, diferite procedee pentru purificarea apei, separarea cu site moleculare a oxigenului din aer etc.

Elementele tranziționale fac obiectul celei de-a treia părți a manualului. După primele trei capitole, în care sînt discutate pe rînd poziția acestor elemente în sistemul periodic, combinațiile complexe și principiile generale ale obținerii metalelor din minereuri, sînt abordate separat grupele scandiului, titanului, vanadiului, cromului manganului, fierului și platinei, cuprului, zincului, lantanoidelor și actinoidelor. Ultimele două capitole se ocupă pe scurt de carbonilii metalici (structură, obținere, proprietăți, legătură chimică, reacții și aplicații), respectiv, de combinațiile organometalice (combinații ionice ale metalelor electropozitive, combinații cu legături σ și complecși π). În partea descriptivă a elementelor și a combinațiilor lor sînt inserate, față de ediția precedentă, o serie de procedee mai recente.

În concordanță cu caracterul de manual al cărții, fiecare paragraf este urmat de exemple semnificative iar fiecare capitol se încheie cu un număr de întrebări și probleme care contribuie la fixarea noțiunilor și la aplicarea în părțile a II-a și a III-a a cunoștințelor teoretice asimilate din partea I.

RODICA MARCHIDAN

EUGEN ROMAN
MIHAI V. POPA

Coroziunea și inhibarea coroziunii oțelului carbon în ape de zăcămînt

C.Z.: 620.193: 669.14.018.8: 551.44.

S-a studiat comportarea oțelului carbon OL-37 în apă de zăcămînt în absența și în prezența inhibitorilor ACOR 22 și EPACOR 51 prin metoda potențiostatică. S-a urmărit influența agitării și a timpului de imersie asupra eficienței de inhibiție.

The behaviour of OL-37 carbon steel in brines in the presence and the absence of the inhibitors ACOR 22 and EPACOR 51 was studied. by the potentiostatic method. The influence of the stirring and of the immersion time on the inhibition efficiency was tested.

Изучалось поведение углеродистой стали OL-37 в пластовой воде в отсутствии и в присутствии ингибиторов ACOR 22 и EPACOR 51 при помощи потенциостатического метода. Установлено влияние перемешивания и времени погружения на эффективность ингибирования.

Apele sărate utilizate pentru procesele de recuperare secundară a țițeiului determină apariția unor fenomene de coroziune intensă a utilajelor schelelor petroliere. Corosivitatea ridicată a mediului este determinată de conținutul mare de săruri (în majoritate cloruri), bioxid de carbon, hidrogen sulfurat etc. În urma contactului cu atmosfera, apare un nou agent corosiv, respectiv oxigenul dizolvat. Acțiunea acestor agenți corosivi este puternic influențată de temperatură, viteză de curgere și presiune.

Printre alte metode de combatere a coroziunii în ape de zăcămînt, tratarea cu inhibitori de coroziune s-a impus ca o metodă economică și eficace [1—3]. Tipul de inhibitor este ales în funcție de componenții corosivi ai apei. Această metodă de combatere a coroziunii se aplică singură sau împreună cu alte metode (de exemplu, protecția catodică).

Lucrarea se referă la coroziunea oțelului carbon-OL-37 în apă de zăcămînt Videle; inhibitorii testați fac parte din grupele ACOR și EPACOR.

Partea experimentală

În tabelul 1 este dată compoziția apei de zăcămînt Videle în care s-au făcut testele de coroziune.

Inhibitorii de coroziune studiați au fost ACOR 22 și EPACOR-51. Doza de tratare a apei a variat între 50 și 400 p.p.m.

Încercările experimentale s-au efectuat prin metoda potențiostatică cvasistaționară. S-au utilizat electrozi din oțel carbon OL-37, de formă cilindrică, cu suprafața de 1 cm^2, prinși în dopuri de teflon. Pregătirea suprafeței electrozilor înainte de măsurători a constat din șlefuire pe hîrtie metalografică, degresare în benzen, la fierbere, și decapare chimică în acid clorhidric 1:1. Măsurătorile au fost efectuate într-o celulă obișnuită de sticlă, potențialele fiind măsurate față de electrodul saturat de calomel. Drept contraelectrod s-a utilizat un electrod de platină. Montajul potențiostatic a fost format dintr-un potențiostat PS-20, cu sursă internă de tensiune, și un voltmetru electronic tip Rhode-Scwartz. Treptele de potențial au fost de 40 mV/5 min, în domeniul catodic, și de 20 mV/5 min, în cel anodic.

Celula a fost termostată într-o baie de ultratermostat U-10 la o temperatură de 50$\pm$0,1°C.

Rezultate și discuții

Procesul de coroziune a oțelului carbon în apa testată este controlat de reacția catodică, respectiv de reacția de reducere a oxigenului dizolvat în mediu. Curbele catodice (fig. 1) au o formă specifică de S. porțiunea centrală a curbei cu o pantă ridicată (500—600 mV) indicînd o reacție controlată de difuziune. Din această cauză, viteza reacției catodice este influențată puternic de viteza de agitare a soluției. De exemplu, la potențialul de —850 mV, în prezența agitării, curentul (densitatea de curent) crește de la $8{,}2 \cdot 10^{-5}$ la $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2 (deci, de aproximativ 3 ori). Alte efecte ale agitării sînt mai puțin evidente — o ușoară deplasare a potențialului de coroziune spre valori pozitive și o slabă creștere a vitezei procesului anodic (fără schimbare de pantă).

Un alt factor care influențează comportarea oțelului carbon în apă este timpul de imersie (fig. 2). Astfel se observă că, în timp, viteza procesului catodic crește, iar potențialul de coroziune se deplasează spre valori pozitive.

Dr. chim. EUGEN ROMAN și dr. chim. MIHAI V. POPA, ICECHIM—București. Centrul de Chimie Fizică.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA APEI DE ZĂCĂMÎNT VIDELE

Compoziție chimică					
Tip ion	mg/l	mVal/l	Tip ion	mg/l	mVal/l
Ca^{2+}	491,97	24,55	NO_2^-	0,0004	—
Mg^{2+}	374,94	31,24	NO_3^-	—	—
Na^+	6341,10	275,70	SO_4^{2-}	230,4	4,80
K^+	82,00	2,10	HCO_3^-	464,0	7,60
NH_4^+	100,00	5,55	CO_3^{2-}	0	0
Fe^{2+}	0,50	0,02	Cl^-	11 600,0	326,76

*p*H = 7,64
Reziduu fix la 105°C = 19,500 mg/l
Substanțe organice = 60,67 mg/l
Duritate totală = 130,68°G
Duritate permanentă = 109,40°G
Duritate temporară = 21,28°G
Alcalinitate mVal (p=0,m=7.6)

Lipsă hidrogen sulfurat.
Apă nepotabilă, cu sedimente, cu miros de produse petroliere.

În tabelul 2, sînt grupate datele privind coroziunea oțelului carbon în apă de zăcămînt Videle, în absența inhibitorilor de coroziune.

Prin adăugarea inhibitorului ACOR-22 în apă apar modificări importante în comportarea electrochimică a oțelului carbon. Odată cu creșterea concentrației

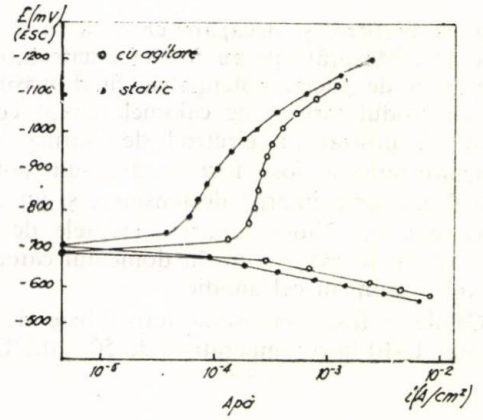


Fig. 1. Influența agitării asupra comportării oțelului carbon în apă de zăcămînt Videle (50°C).

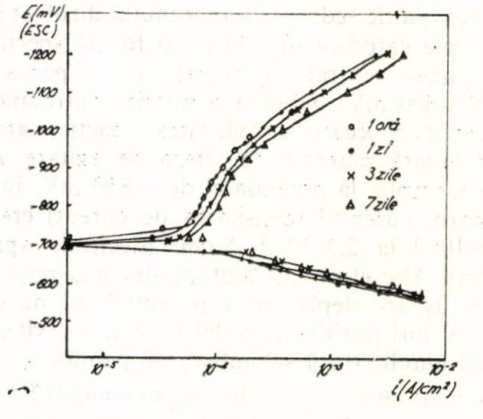


Fig. 2. Influența timpului de imersie asupra comportării oțelului carbon în apă de zăcămînt Videle (50°C).

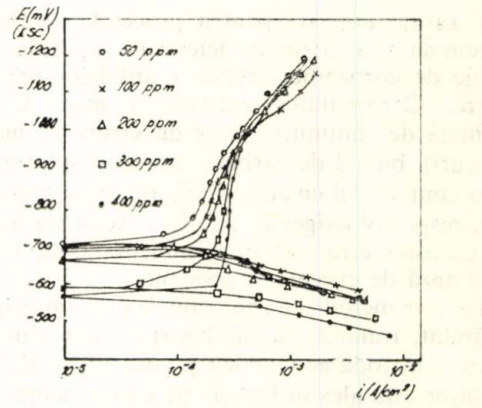


Fig. 3. Comportarea oțelului carbon în apă de zăcămînt Videle tratată cu inhibitor ACOR 22 (agitare, 50°C).

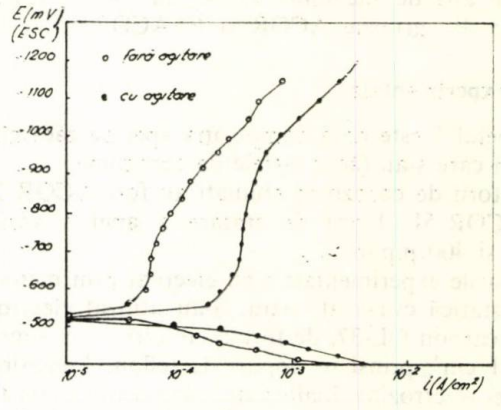


Fig. 4. Efectul agitării asupra acțiunii inhibitorului EPACOR 51 (400 p.p.m., 50°C).

Tabelul 2

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELULUI CARBON ÎN APĂ DE ZĂCĂMÎNT VIDELE (50°C).

Nr.	Timp imersie	Agitare	$E_{cor.}$, mV	$i_{cor.\ cat.}$, A/cm²	$b_{cat.}$, mV	$b_{an.}$, mV
1	1 oră	cu	−690	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	∞	60
2	1 oră	fără	−708	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$	490	60
3	1 zi	„	−695	$5{,}4 \cdot 10^{-5}$	530	60
4	3 zile	„	−692	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	560	60
5	7 zile	„	−690	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$	600	60

de inhibitor, potențialele de coroziune se deplasează mult spre valori pozitive (−563 mV la 400 p.p.m. inhibitor față de −690 mV în apă netratată). Este evident că inhibitorul acționează asupra procesului de coroziune; sensul de deplasare a potențialului de coroziune în prezența inhibitorului indică o acțiune anodică. Totuși, curbele obținute nu permit calcularea eficiențelor de inhibiție din variația curenților anodici sau catodici. Procesul de coroziune rămîne în continuare sub control catodic (fig. 3). Inhibitorul, după cum rezultă din curbe, duce chiar la o creștere a mărimii curentului limită catodic. În același timp, viteza procesului anodic este în mică măsură afectată de prezența inhibitorului, indiferent de concentrația acestuia.

Pentru acest inhibitor, agitarea mediului are un rol deosebit de important. Datorită solubilității scăzute a compusului în apă, inhibitorul nu are nici o influență asupra coroziunii oțelului carbon în sistem static, chiar la o concentrație de 400 p.p.m. În schimb, inhibitorul EPACOR-51 inhibă în aceeași măsură procesul de coroziune, atît în mediu static, cît și dinamic (fig. 4). La fel ca în mediu fără inhibitor, agitarea nu duce la o deplasare semnificativă a potențialului de coroziune, ci modifică doar curbele catodice (creșterea curentului limită). Determinările cu acest inhibitor au fost făcute în sistem static.

În figura 5, sînt prezentate curbele potențiostatice obținute în apă tratată cu inhibitor EPACOR-51 la concentrațiile de 50, 100 și 400 p.p.m., după o imersie de 1 h. La o concentrație de 400 p.p.m., inhibitorul are o acțiune evidentă asupra coroziunii — o deplasare a potențialului de coroziune spre valori pozitive de circa 180 mV și o inhibiție a procesului catodic de aproximativ 20%.

Pentru a observa în ce măsură eficiența inhibitorului variază în timp pentru cele trei concentrații, s-au efectuat determinări după 1 h, 1,3 și 7 zile de imersie. În toate cazurile, odată cu creșterea duratei de imersare, inhibiția procesului catodic crește, iar potențialele de coroziune au valori din ce în ce mai

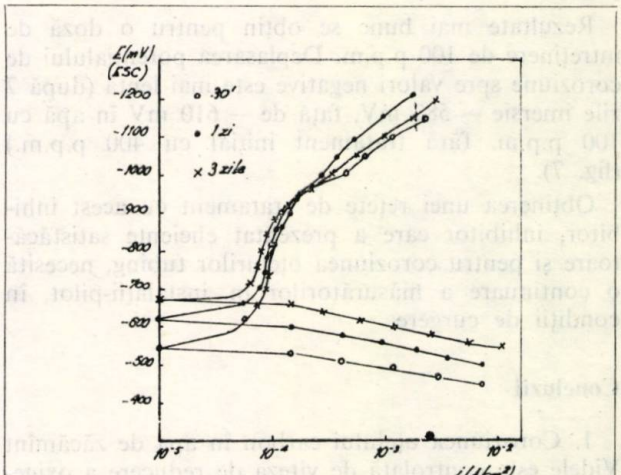


Fig. 6. Efectul timpului de imersie asupra comportării oțelului carbon în apă cu 50 p.p.m. EPACOR 51 după un tratament cu 400 p.p.m., timp de 24 h (50°C).

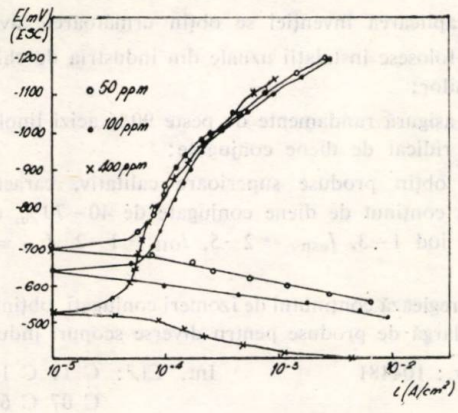


Fig. 5. Influența concentrației de inhibitor EPACOR 51 asupra coroziunii oțelului carbon în apă de zăcămînt Videle (1 h imersie, 50°C).

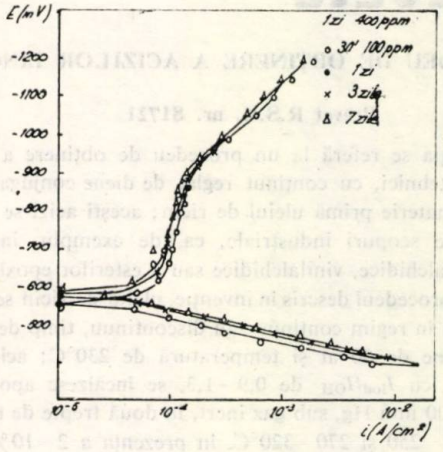


Fig. 7. Efectul timpului de imersie asupra comportării oțelului carbon în apă cu 100 p.p.m. EPACOR 51 după un tratament cu 400 p.p.m., timp de 24 h.

Tabelul 3

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A OȚELULUI CARBON ÎN APĂ DE ZĂCĂMÎNT VIDELE TRATATĂ CU 400 p.p.m. EPACOR 51

Nr.	Timp imersie	$E_{cor.}$, mV	$i_{cor.cat.}$, A/cm²	$I_{cat.}$, %
1	1 h	−535	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$	19,6
2	1 zi	−522	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	25,9
3	3 zile	−510	$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	38,1
4	7 zile	−505	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$	54,3

pozitive. Pentru concentrația de 400 p.p.m. EPACOR 51, rezultatele sînt date în tabelul 3.

Într-un alt grup de măsurători, s-a urmărit obținerea de date referitoare la variația eficienței în timp la concentrații mici de inhibitor (50 și 100 p.p.m.), după o tratare timp de 24 h cu 400 p.p.m. inhibitor. În figura 6, sînt reprezentate curbele obținute pentru o doză de întreținere de 50 p.p.m. inhibitor. Se observă că, în mod practic, efectul tratamentului inițial cu o concentrație de 400 p.p.m. dispare după aproximativ 3 zile.

Rezultate mai bune se obțin pentru o doză de întreținere de 100 p.p.m. Deplasarea potențialului de coroziune spre valori negative este mai lentă (după 7 zile imersie — 587 mV, față de — 610 mV în apă cu 100 p.p.m. fără tratament inițial cu 400 p.p.m.) (fig. 7).

Obținerea unei rețete de tratament cu acest inhibitor, inhibitor care a prezentat eficiențe satisfăcătoare și pentru coroziunea oțelurilor tubing, necesită o continuare a măsurătorilor în instalații-pilot, în condiții de curgere.

Concluzii

1. Coroziunea oțelului carbon în apa de zăcămînt Videle este controlată de viteza de reducere a oxigenului dizolvat în mediu. Agitarea determină o creștere pronunțată a vitezei procesului catodic. În condiții statice, timpul de imersie are o slabă influență asupra comportării oțelului carbon.

2. Inhibitorul ACOR-22 produce schimbări importante în curbele potențiostatice doar în condiții de agitare — modificări în curbele catodice și deplasări ale potențialului de coroziune spre valori pozitive.

3. Acțiunea de inhibiție a compusului EPACOR-51 se manifestă de la 100 p.p.m. în sus, atît în condiții statice, cît și de agitare. Eficiența inhibitorului crește cu timpul de imersie.

4. Prin utilizarea unei doze de șoc de 400 p.p.m. (24 h) și a unei doze de întreținere de 50 p.p.m., efectul dozei de șoc dispare după circa 3 zile. Folosind o doză de 100 p.p.m., se observă o influență a dozei de șoc și după 7 zile.

5. În sistemul studiat, metoda potențiostatică permite obținerea unor date în special calitative asupra acțiunii inhibitorilor de coroziune. Această acțiune se poate aprecia prin:

— deplasarea potențialelor de coroziune;

— modificări ale curenților limită catodici.

Bibliografie

1. COUPER, A. S., Corrosion, 25, nr. 10, 1969, p. 17.
2. COULTER, A. W., Mat. Protection, 7, nr. 6, 1968, p. 28.
3. KEENEY, B. R., LASETER, R. W. și KNOX J. A., Mat. Protection, 7, 1968, p. 23.

Intrat în redacție: 13.III.1984

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIZILOR LINOLEICI

Brevet R.S.R. nr. 81721

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acizilor linoleici tehnici, cu conținut reglat de diene conjugate, folosind ca materie primă uleiul de ricin; acești acizi se folosesc în diverse scopuri industriale, ca, de exemplu, în sinteza rășinilor alchidice, vinilalchidice sau a esterilor epoxi.

Prin procedeul descris în invenție, uleiul de ricin se supune hidrolizei în regim continuu sau discontinuu, timp de 2—4 h, la presiune de 30 at și temperatură de 230°C; acizii grași rezultați, cu I_{iod}/I_{OH} de 0,9—1,3, se încălzesc apoi în vid de 20—100 mm Hg, sub gaz inert, în două trepte de temperatură, 180—250 și 270—320°C, în prezența a 2—10% catalizator antioxidant, constituit din ulei parafinos conținînd amestec de 0,5—1 :1 acid citric și trifenilfosfit sau acid citric și tricrezilfosfit sau acid citric și tributilfosfit; produsul se distilează în vid de 2—5 mm Hg și la temperatură de 220°C.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

— se folosesc instalații uzuale din industria de chimizare a grăsimilor;

— se asigură randamente de peste 90% acizi linoleici cu conținut ridicat de diene conjugate;

— se obțin produse superioare calitativ, caracterizate printr-un conținut de diene conjugate de 40—70%, culoare pe scară iod 1—3, $I_{ester} = 2—5$, $I_{OH} = 1—2$, $I_{iod} = 160—165$;

— se reglează conținutul de izomeri conjugați, obținîndu-se o gamă largă de produse pentru diverse scopuri industriale.

Dosar nr.: 104481 Int. Cl.³: C 11 C 1/04// C 07 C 69/52

Data înregistrării: 03.06.1981 Titular: Întreprinderea de Săpun „Stela" — București.

Data publicării: 30.05.1983

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice — București

ALECSANDRU PAVEL

Capacitatea portantă a unui aparat de tip coloană, cu denivelări ale marginilor într-o sudură transversală mijlocie

C.Z.: 66.048.37: 669—162

Se studiază influența asupra capacității portante a unei coloane tehnologice de mare performanță, a denivelărilor de margini într-o sudură transversală mijlocie a mantalei cilindrice. Se evaluează siguranța în funcționare, corespunzătoare condițiilor de exploatare normală.

The influence of edge unlevelings in a middle cross welding of a cylindrical jacket on the loading capacity of a high performance technological column is investigated. The working safety is evaluated corresponding to normal operating conditions.

Изучается влияние на носящую способность технологической колонны высокой эффективности реберных денивеляций в срединном поперечном спае цилиндрической рубашки. Оценивается надежность в эксплуатации в нормальных рабочих условиях.

După întregirea, în condițiile șantierului de montaj, a corpului unui aparat tehnologic de tip coloană (tabelul 1), cu înălțimea de peste 80 m, la una dintre sudurile transversale (circumferențiale) mijlocii, au fost constatate denivelări ale marginilor (fig. 1), care le depășeau pe cele admisibile, impuse prin prescripții tehnice oficiale [1]. Date fiind dificultățile tehnice și economice deosebite, implicate de o eventuală acțiune de mentenanță corectivă, vizînd eliminarea denivelărilor D_{max} (tabelul 2) neadmise apriori, deși nivelul lor valoric nu părea a fi îngrijorător, s-a procedat la evaluarea disponibilităților corespunzătoare de capacitate portantă. În continuare, se expun premisele și rezultatele semnificative ale analizelor efectuate, bineînțeles, în primul rînd, din punctul de vedere al securității tehnice în *condițiile normale de exploatare*.

Potrivit preceptelor cunoscute [2, 3], s-au avut în vedere următoarele expresii de calcul (tabelul 1 și fig. 2):

$$\sigma^e_{l\,max} = [1{,}58\,(1 + 3\,\overline{D})\exp(-0{,}54\,\overline{b})]\,(pD_m/4\,s_0);$$

$$\sigma^p_{l\,max} = [1{,}58\,(1 + 3\,\overline{D})\exp(-0{,}54\,\overline{b})]^{2\,n/(n+1)}\,\sigma_c;$$

$$p_d = \bar{s}\,ac\left\{\frac{n}{b_0\,e\,[1{,}58\,(1 + 3\,\overline{D})\exp(-0{,}54\,\overline{b})]^{2/(n+1)}}\right\}^n$$

efectele cantitative ale denivelării marginilor, în sudura transversală dată, fiind cele centralizate — direct — în tabelele 3 și 4 și ilustrate grafic în figura 3.

Așadar, pentru $D = D_{max} \in [4, 5; 6, 5]$ mm, rezultă:

a) în cazul-limită cu $b = b_{min} = 30$ mm, respectiv $\overline{b} = 0{,}7895$ (fig. 3):

$$\sigma^e_{l\,max} \in [97{,}97;\ 109{,}40]\ \text{N/mm}^2;$$

$$p_d \in [77{,}55;\ 74{,}56]\ \text{bar};$$

b) în cazul-limită cu $b = b_{max} = 35$ mm, respectiv $\overline{b} = 0{,}9211$:

$$\sigma^e_{l\,max} \in [91{,}25;\ 101{,}90]\ \text{N/mm}^2;$$

$$p_d \in [79{,}54;\ 76{,}48]\ \text{bar},$$

prin urmare, obținîndu-se:

$$\text{max. } \sigma^e_{l\,max} = 109{,}40\ \text{N/mm}^2;$$

$$\text{min. } p_d = 74{,}56\ \text{bar}.$$

Evaluarea coeficienților de siguranță corespunzători, care, aici, se identifică cu așa-numiții *factori de securitate tehnică*, s-a materializat în tabelul 5, utilizîndu-se următoarele formule evidente [4]:

$$c_\sigma = \sigma_{as}/\sigma^e_{l\,max};\ c_c = \sigma_c/\sigma^e_{l\,max};\ c_r = \sigma_r/\sigma^p_{l\,max};$$

$$c_p = p_d/p;\ c_h = p_d/p_h.$$

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI CONSTRUCTIV-FUNCȚIONALE ALE COLOANEI AVÎND O SUDURĂ TRANSVERSALĂ MIJLOCIE CU DENIVELĂRI DE MARGINI

Denumirea mărimilor caracteristice		Simbolul	Valoarea
Diametrul mantalei aparatului de tip coloană, mm	nominal (interior tehnologic)	D_{it}	4800
	interior (de calcul) al peretelui de rezistență	D_i	4804
	mediu, de calcul	D_m	4842
Grosimea peretelui mantalei, mm	totală	s_1	40
	de calcul	s_o	38
Adaosul de grosime (pentru exploatare și abatere negativă la grosimea de tablă) al peretelui mantalei, mm		s_a	2
Lățimea de calcul a sudurii transversale cu denivelări ale marginilor, mm		b	[30; 35]
Denivelarea marginilor în sudura transversală situată la cota de nivel +45550 mm, mm	curentă	D	[0,2; 6,5]
	mai mare decît cea admisă $D_{ad} = 4{,}5$ mm [1, art. 317]	D_{max}	[4,7; 6,5]
Indicatorii dimensionali	$\overline{D} = D/s_o$	$\overline{D}$	[0,005; 0,171]
	$\overline{b} = b/s_o$	$\overline{b}$	[0,7895; 0,9211]
	$\overline{s} = 2\,s_o/D_m$	$\overline{s}$	0,0157
Presiunea manometrică, bar	de regim, la (vîrful/baza) coloanei	p_r	17,5/19,0
	de calcul	p	22,0
	de încercare hidraulică la rece	p_h	30,0
Temperatura, °C	de regim, la (vîrful/baza) coloanei	t_r	44/52
	de calcul	t	150
Materialul de bază (STAS)		—	Oțel R 52·7b
Caracteristicile meacanice de calcul, N/mm²	rezistența de rupere	σ_r	520
	limită tehnică de curgere	$\sigma_c = \sigma_{0,2}$	280
	rezistența admisibilă	σ_a	187
Constantele și factorii care interesează	n_1	n_1	0,220
	n_2	n_2	0,214
	$n = 0{,}5(n_1 + n_2)$	n	0,217
	c_1 N/mm²	c_1	990
	c_2 N/mm²	c_2	890
	$c = 0{,}5(c_1 + c_2)$ N/mm²	c	940
	$a = 2/\sqrt{3}$	a	1,1547
	$b_o = 3/\sqrt{3}$	b_o	1,7321
	numărul lui Euler	e	2,7183
Coeficientul de rezistență al sudurii transversale cu denivelări ale marginilor		φ	0,95
Coeficienții de siguranță (factorii de securitate tehnică)	față de rezistența de rupere	c_r	2,6
	față de limita tehnică de curgere	c_c	1,5
Efortul unitar inelar maxim, în condițiile presurizării interioare, în domeniul deformațiilor, N/mm²	elastice	$\sigma^e_{t\,max}$	se determină și se analizează în lucrarea prezentă
	remanente, ireversibile (plastice)	$\sigma^p_{t\,max}$	
Presiunea manometrică (interioară) de distrugere a mantalei cilindrice cu denivelările de margini menționate anterior, bar		p_d	

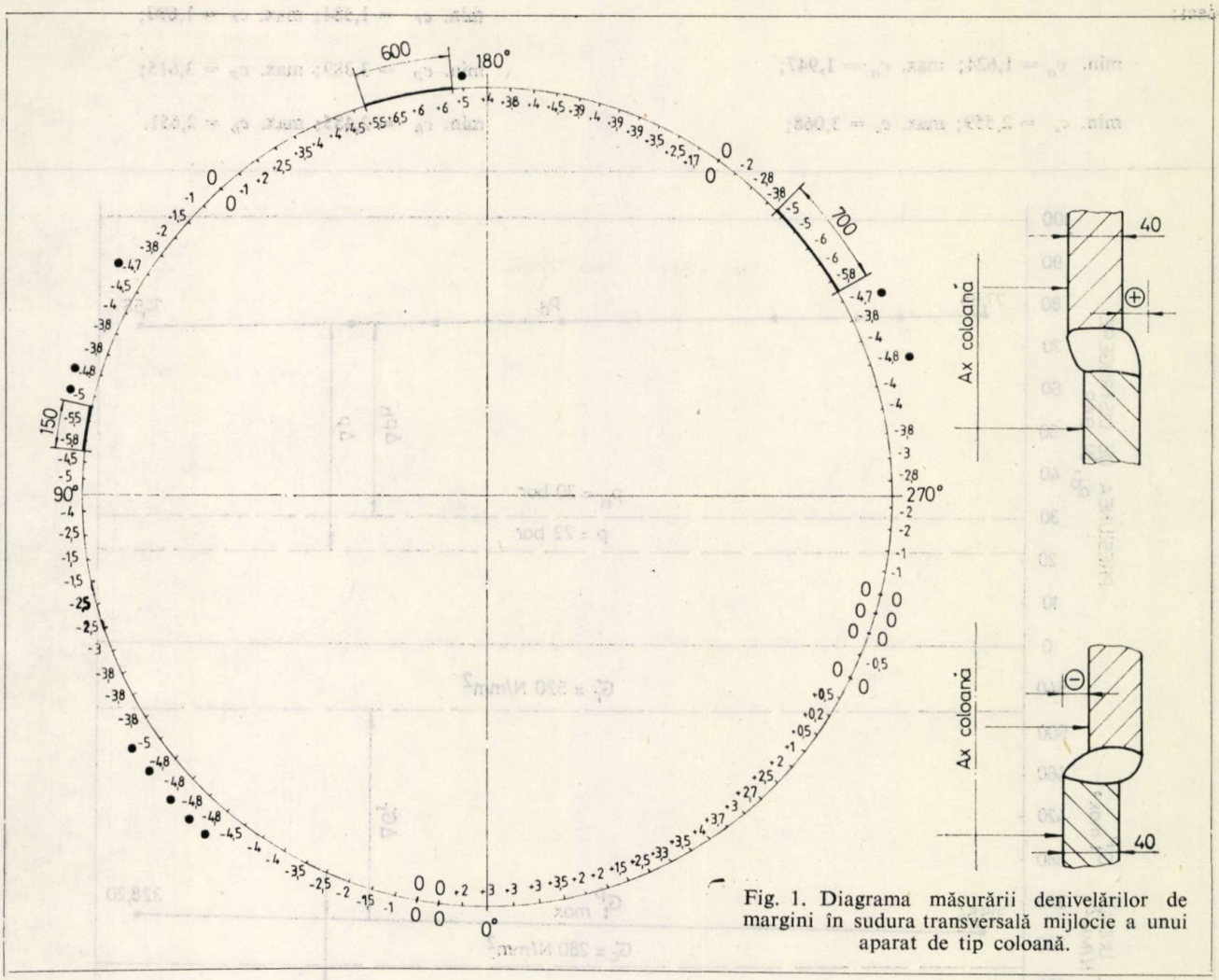


Fig. 1. Diagrama măsurării denivelărilor de margini în sudura transversală mijlocie a unui aparat de tip coloană.

Tabelul 2

DENIVELĂRILE MAXIME D_{max} ALE MARGINILOR

Denivelarea măsurată D_{max}, mm	Observații
4,5 ($= D_{aa}$)	Maximă admisă, conform cu [1, art. 317]
4,7	În două puncte
4,8	În șase puncte
5,0	În cinci puncte
5,5	În două puncte (fig. 1)
5,8	În două puncte
6,0	În patru puncte
6,5	Într-un punct

Notă.

Semnul algebric al lui $D = D_{max}$ nu are semnificație, din punctul de vedere al evaluării disponibilității de capacitate portantă a mantalei presurizate la interior. Denivelările s-au măsurat potrivit art. 317 din [1], în planul longitudinal, sudura în cauză fiind transversală, respectiv circumferențială.

Din tabelul 5 rezultă:

— în cazul a ($b = b_{min} = 30$ mm):

$c_\sigma \in [1{,}624; 1{,}813]$; $c_c \in [2{,}559; 2{,}858]$; $c_r \in [1{,}584; 1{,}648]$;

$c_p \in [3{,}389; 3{,}525]$; $c_h \in [2{,}485; 2{,}598]$;

— în cazul b ($b = b_{max} = 35$ mm):

$c_\sigma \in [1{,}743; 1{,}947]$; $c_c \in [2{,}748; 3{,}068]$; $c_r \in [1{,}625; 1{,}690]$;

$c_p \in [3{,}476; \in 3{,}615]$; c_h [2,549; 2,651],

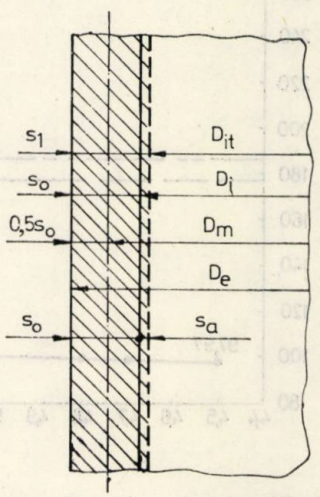


Fig. 2. Principalele mărimi geometrice privind peretele mantalei cilindrice.

deci:

min. $c_r = 1{,}584$; max. $c_r = 1{,}690$;

min. $c_\sigma = 1{,}624$; max. $c_\sigma = 1{,}947$;

min. $c_p = 3{,}389$; max. $c_p = 3{,}615$;

min. $c_c = 2{,}559$; max. $c_c = 3{,}068$;

min. $c_h = 2{,}485$; max. $c_h = 2{,}651$.

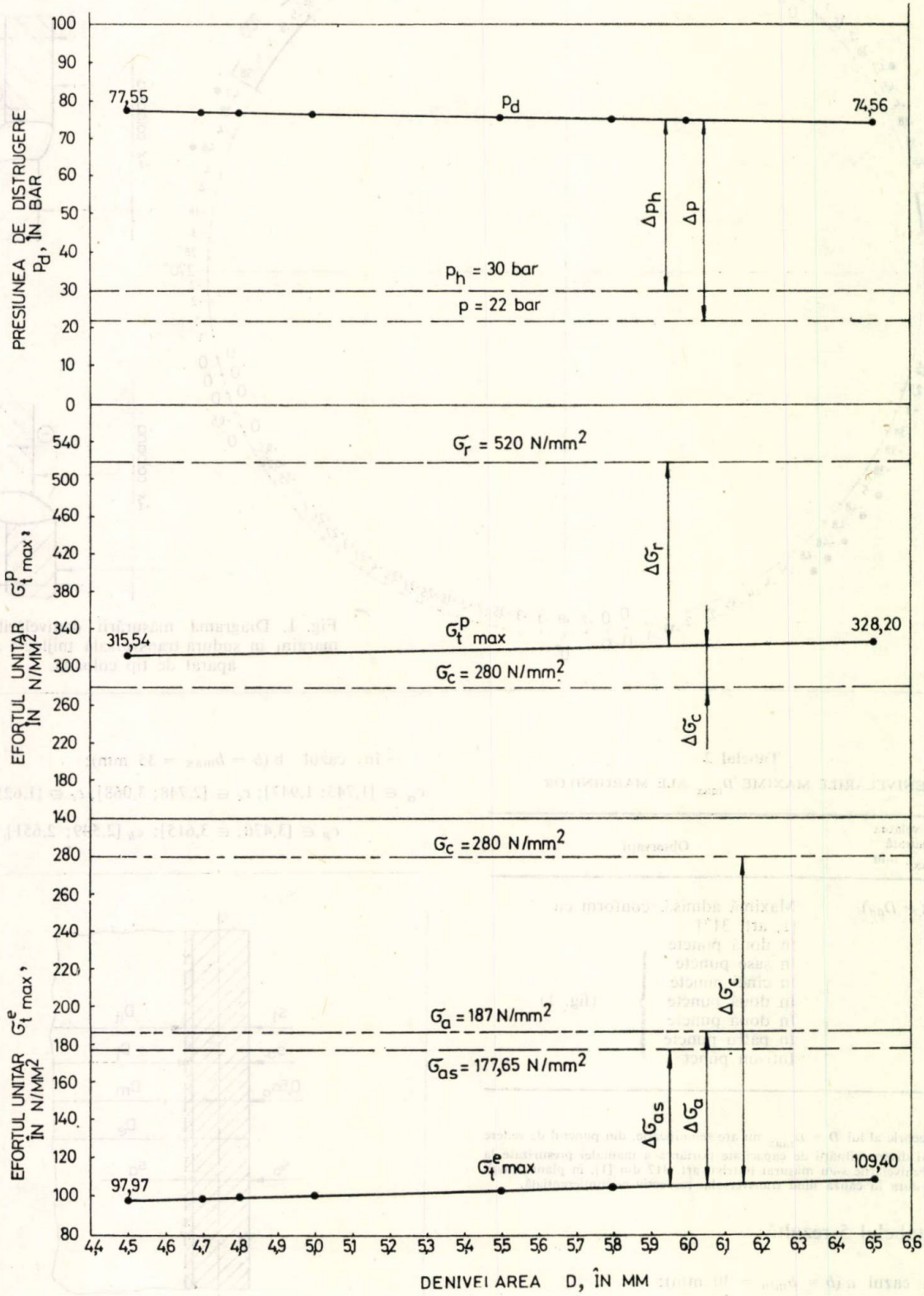


Fig. 3. Efectele denivelării de margini, în sudura transversală afectată, în cazul cu $b = b_{min} = 30$ mm, respectiv $\bar{b} = 0{,}7895$.

Tabelul 3

EFECTELE CANTITATIVE ALE DENIVELĂRII MARGINILOR ÎN SUDURA TRANSVERSALĂ DATĂ, ÎN CAZUL $b = b_{min} = 30$ mm RESPECTIV $\overline{b} = 0{,}7895$

Parametrii denivelărilor		Eforturile unitare, N/mm²			Presiunile manometrice, bar		
$D = D_{max}$, mm	$\overline{D}$	$\sigma_{t\,max}^{e}$	$\sigma_{t\,max}^{p}$	σ_{as}	p_d	p	p_h
4,5	0,1184	97,97	315,54	177,65	77,55	22	30
4,7	0,1237	99,12	316,85	177,65	77,23	22	30
4,8	0,1263	99,69	317,49	177,65	77,08	22	30
5,0	0,1316	100,84	318,79	177,65	76,76	22	30
5,5	0,1447	103,68	321,97	177,65	76,00	22	30
5,8	0,1526	105,39	323,86	177,65	75,56	22	30
6,0	0,1579	106,54	325,11	177,65	75,27	22	30
6,5	0,1711	109,40	328,20	177,65	74,56	22	30

Notă.
S-a avut în vedere rezistența admisibilă în sudură $\sigma_{as} = \varphi\,\sigma_a = 0{,}95 \cdot 187 = 177{,}65$ N/mm². De asemenea, s-a considerat simplexul $\overline{s} = 2s_u/D_m = 0{,}0157$.

Tabelul 4

EFECTELE CANTITATIVE ALE DENIVELĂRII MARGINILOR, ÎN SUDURA TRANSVERSALĂ DATĂ, ÎN CAZUL $b = b_{max} = 35$ mm, *respectiv* $\overline{b} = 0{,}9211$

Parametrii denivelărilor		Eforturile unitare, N/mm²			Presiunile manometrice, bar		
$D = D_{max}$, mm	$\overline{D}$	$\sigma_{t\,max}^{e}$	$\sigma_{t\,max}^{p}$	σ_{as}	p_d	p	p_h
4,5	0,1184	91,25	307,64	177,65	79,54	22	30
4,7	0,1237	92,32	308,92	177,65	79,21	22	30
4,8	0,1263	92,85	309,55	177,65	79,05	22	30
5,0	0,1316	93,92	310,82	177,65	78,73	22	30
5,5	0,1447	96,57	313,91	177,65	77,96	22	30
5,8	0,1526	98,16	315,75	177,65	77,50	22	30
6,0	0,1579	99,23	316,97	177,65	77,20	22	30
6,5	0,1711	101,90	319,99	177,65	76,48	22	30

Observație.
Nota tabelului precedent rămîne valabilă.

Tabelul 5

VALORILE COEFICIENȚILOR DE SIGURANȚĂ, ÎN CONDIȚIILE DENIVELĂRILOR DE MARGINI NOMINALIZATE

Denivelarea $D = D_{max}$, mm	Coeficienții de siguranță				
	c_σ	c_p	c_h	c_c	c_r
$b = b_{min} = 30$ mm ⟶ $\overline{b} = 0{,}7895$					
4,5	1,813	3,525	2,598	2,858	1,648
4,7	1,792	3,510	2,574	2,825	1,641
4,8	1,782	3,504	2,569	2,809	1,638
5,0	1,762	3,489	2,559	2,777	1,631
5,5	1,713	3,455	2,533	2,701	1,615
5,8	1,686	3,435	2,519	2,657	1,606
6,0	1,667	3,421	2,509	2,628	1,599
6,5	1,624	3,389	2,485	2,559	1,584
$b = b_{max} = 35$ mm ⟶ $\overline{b} = 0{,}9211$					
4,5	1,947	3,615	2,651	3,068	1,690
4,7	1,924	3,600	2,640	3,033	1,683
4,8	1,913	3,593	2,635	3,016	1,680
5,0	1,892	3,579	2,624	2,981	1,673
5,5	1,840	3,544	2,599	2,899	1,657
5,8	1,810	3,523	2,583	2,852	1,647
6,0	1,790	3,509	2,573	2,822	1,641
6,5	1,743	3,476	2,549	2,748	1,625

Concluzii

1. În domeniul corespunzător solicitării în stadiul comportării *elastice* a materialului ($\sigma_{t\,max}^{e} < \sigma_c$), eforturile unitare — în zonele cu denivelări — au următoarele valori maxime *:

a) pentru denivelarea *admisibilă* $D = D_{ad} = 4{,}5$ mm ⟶ $\sigma_{t\,max}^{e} = 97{,}97$ N/mm² $\ll \sigma_{as} = 177{,}65$ N/mm², rezultînd următoarele valori ale coeficienților de siguranță care interesează (față de mărimile de referință σ_{as} și σ_c): $c_\sigma = 1{,}813$ și $c_c = 2{,}858$;

b) pentru denivelarea *maximă*, măsurată ca atare $D = D_{max} = 6{,}5$ mm ⟶ $\sigma_{t\,max}^{e} = 109{,}40$ N/mm² $\ll \sigma_{as} = 177{,}65$ N/mm², rezultînd următoarele valori ale coeficienților de siguranță care interesează: $c_\sigma = 1{,}624$ (disponibilitate de 62,4% față de rezistența admisibilă în sudură $\sigma_{as} < \sigma_a$) și $c_c = 2{,}559$ (disponibilitate de 155,9% față de limita la curgere σ_c); așadar, prin creșterea denivelării D de la 4,5 mm pînă la 6,5 mm, respectiv cu peste 44%, $\sigma_{t\,max}^{e}$ s-a amplificat cu circa 12%, deci nu prea semnificativ, iar c_σ și c_c s-au diminuat, în mod corespunzător, cu circa 12%, oricum obținîndu-se $c_c \gg 1{,}50$.

* Se are în vedere valoarea cea mai dezavantajoasă a lățimii sudurii cu denivelări, și anume $b = 30$ mm.

2. În domeniul corespunzător solicitării în stadiul comportării *plastice* a materialului ($\sigma^p_{t\,max} > \sigma_c$), eforturile unitare — în zonele cu denivelări — au următoarele valori maxime *:

a) pentru $D = D_{ad} = 4{,}5$ mm $\rightarrow$ $\sigma^p_{t\,max} = 315{,}54$ N/mm^2 $\ll \sigma_r = 520$ N/mm^2, rezultînd următoarea valoare a coeficientului de siguranță care interesează (față de mărimea de referință σ_r): $c_r = 1{,}648$;

b) pentru $D = D_{max} = 6{,}5$ mm $\rightarrow$ $\sigma^p_{t\,max} = 328{,}20$ N/mm^2 $\ll \sigma_r = 520$ N/mm^2, rezultînd $c_r = 1{,}584$ (disponibilitate de 58,4% față de rezistența de rupere σ_r); așadar, prin creșterea denivelării D de la 4,5mm pînă la 6,5 mm, respectiv cu peste 44%, $\sigma^p_{t\,max}$ s-a amplificat cu numai 4%, deci cu totul nesemnificativ, iar c_r s-a diminuat, de asemenea, cu totul nesemnificativ (tot cu numai 4%).

3. În circumstanțele *cedării tenace* (circumstanțe aprioric ipotetice), presiunea de distrugere a mantalei cilindrice cu denivelări — în cîmpul denivelărilor (fig. 1) — are următoarele valori minime*:

a) pentru $D = D_{ad} = 4{,}5$ mm $\rightarrow$ $p_d = 77{,}55$ bar $\gg$ $\gg p_h = 30$ bar $> p = 22$ bar, rezultînd următoarele valori ale coeficienților de siguranță care interesează (față de mărimile de referință p și p_h): $c_p = 3{,}525$ și $c_h = 2{,}598$;

b) pentru $D = D_{max} = 6{,}5$ mm $\rightarrow$ $p_d = 74{,}56$ bar $\gg p_h = 30$ bar $> p = 22$ bar, rezultînd următoarele valori ale coeficienților de siguranță care interesează: $c_p = 3{,}389$ (disponibilitate de 238,9% față de presiunea manometrică de calcul p) și $c_h = 2{,}485$ (disponibilitate de 148,5% față de presiunea manometrică de încercare hidraulică); așadar, prin creșterea denivelării D de la 4,5mm pînă la 6,5 mm, respectiv cu peste 44%, presiunea de distrugere p_d s-a diminuat cu numai 4% (pct. 2), deci cu totul nesemnificativ, iar c_p și c_h s-au micșorat extrem de puțin (cu circa 4%).

4. Prin urmare (pct. 1—3), comportarea tenace a coloanei, cu denivelările cusăturii sudate menționate în tabelul 2 și în figura 1, nu implică stări nepermise de solicitare, în condițiile de presurizare nominalizate. Așadar, pentru $4{,}5 \leqslant D \leqslant 6{,}5$ mm, siguranța în funcționare a aparatului de tip coloană în discuție, în condițiile *exploatării normale*, nu este afectată.

* Se are în vedere valoarea cea mai dezavantajoasă a ățimii sudurii cu denivelări, și anume $b = 30$ mm.

Bibliografie

1. * * * Prescripții tehnice pentru proiectarea, execuția, instalarea, exploatarea, repararea și verificarea recipientelor metalice stabile sub presiune. C 4—78, Ediție oficială.
2. PAVEL, A. si VASILESCU, I. Buletin de informare în tehnica supravegherii instalațiilor mecanice sub presiune și de ridicat, nr. 5, 1983, p. 9.
3. BAKIEV, A. V. Izv. vîsş. uceb. zav. Neft i gaz, 1981, nr. 8, p. 84.
4. PAVEL, A. Elemente de inginerie mecanică (pentru petrochimie). Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981,.

Intrat în redacție: 27.VII.1984

cronică

În zilele de 16 și 17 mai 1985 a avut loc a VI-a Sesiune de comunicări științifice a Centrului de Cercetări pentru Antibiotice — Iași, organizată de Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași, Comisia inginerilor și tehnicienilor. Tematica sesiunii „Noi produse și procedee în industria de antibiotice", a permis evidențierea rezultatelor cercetării și aplicației tehnologice în acest domeniu. La ședința inaugurală au luat parte ing. Alecu Floareș, secretar al Comitetului Județean de Partid — Iași, ing. Veniamin Munteanu, directorul Întreprinderii de Antibiotice — Iași și biolog Domnica Ianculescu, de la Institutul pentru Controlul de Stat al Medicamentului și Cercetări Farmaceutice—București.

Lucrările sesiunii au fost deschise de chim. Alexandru Sauciuc, director al Centrului de Cercetări pentru Antibiotice — Iași — care a prezentat realizările centrului, precum și sarcinile cercetării în domeniul antibioticelor pentru perioada 1986—1990.

În continuare ing. Alecu Floareș a prezentat succint situația producției și cercetării de antibiotice subliniind importanța îmbunătățirii acestora și dezvoltării de noi produse de acest tip ținînd seama de cerințelse actuale.

Biolog Domnica Ianculescu a scos în evidență colaborarea rodnică a acestui institut atît cu Centrul de Cercetări pentru Antibiotice, cît și cu Întreprinderea de Antibiotice — Iași și rezultatele obținute.

Sesiunea a cuprins patru ședințe de comunicări în care s-au prezentat referate și comunicări atît de către personal de cercetare și producție de la Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași și Întreprinderea de Antibiotice — Iași, cît și de specialiști din cercetarea în chimie și învățămîntul superior.

De un deosebit interes s-au bucurat referatul „Recombinarea genetică, instrument de lucru în biotehnologie" prezentat de I.MIU de la Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași și studiul privind structura sinerdolului EH. expus de Nicoleta Carp de la Centrul de Chimie Fizică — ICECHIM București —

În prima ședință de comunicări s-au prezentat pe lîngă referatul amintit o serie de rezultate referitoare la îmbunătățiri de tehnologii de fabricație a antibioticelor.

Perfecționările de tehnologii, diferitele acțiuni ale antibioticelor în raport cu forma de condiționare, cu doza de administrare și cu acțiunea unor medicamente de referință, precum și rezultatele experimentale farmaceutice și clinice au constituit obiectul celei de a doua ședințe de comunicări.

Lucrările prezentate în a treia ședință de comunicări au adus în discuție probleme privind recuperarea căldurii din procesul de fermentație cu ajutorul pompelor de căldură, procedee de obținere de antibiotice și de intermediari, determinările analitice ale antibioticelor, structura sinerdolului EH. S-a remarcat nivelul științific ridicat al majorității lucrărilor prezentate.

Sesiunea de comunicări a prilejuit un interesant schimb de idei și experiență între participanții din cercetare, învățămînt superior, din industrie, din domeniul chimiei și domenii înrudite, preocupați de cercetarea antibioticelor. Expunerile au fost însoțite de grafice și tabele prezentate prin proiecție ceea ce a permis o facilitare a înțelegerii materialelor prezentate.

Comunicările științifice prezentate la cea de-a VI-a sesiune au oferit prilejul cunoașterii preocupărilor actuale în domeniul cercetării și producției de antibiotice din țara noastră, precum și perspectivele dezvoltării acestora.

MARIA MARIN

ANCA ANGELESCU
MAGDALENA IONESCU
ILEANA PONORAN
LIVIU MIHAI BĂLOIU
VIORICA DINCĂ
NICOLAE GUȘATU

Caracterizarea analitică a produselor industriale de tip esteri fosforici

C.Z.: 547.26'118: 543.

S-a realizat caracterizarea analitică a unor produse industriale tensioactive pe bază de esteri fosforici, fără o prealabilă separare a componentelor, prin corelarea datelor de cromatografie pe strat subțire cu rezultatele titrării potențiometrice în mediu neapos și ale spectrofotometriei în IR cantitativ.

The analytic characterization of the surface-active industrial products based on phosphoric esthers without a previous separation was performed by correlating the thin layer chromatographic data with the results of potentiometric titration in nonaqueous media and of IR quantitative spectro-photometric data.

Проведен анализ некоторых промышленных поверхностноактивных продуктов на основе фосфорных эфиров без предварительного разделения компонентов, коррелируя данные тонкослойной хроматографии с результатами потенциометрического титрования в водной среде и количественной ИК спектрофотометрии.

Esterii fosforici reprezintă substanța activă dintr-o gamă largă de produse industriale utilizate ca tenside, produse constituite din amestecuri ce conțin unul sau mai mulți compuși cu grade diferite de esterificare, alături de materii prime nereacționate.

În scopul caracterizării analitice a unor astfel de produse, s-a încercat stabilirea compoziției amestecurilor rezultate în urma procesului tehnologic de obținere a esterilor fosforici.

Deoarece problema separării și dozării mono-, di- și triesterilor fosforici din amestecuri este dificilă, metodele propuse fiind laborioase atît în cazul utilizării rășinilor schimbătoare de ioni [1, 2], cît și în cazul utilizării cromatografiei de adsorbție pe coloană [3], s-a studiat dozarea acestora în prezență.

Într-o primă etapă s-a realizat identificarea tipurilor de esteri fosforici existenți în produsele industriale prin cromatografie pe strat subțire, rezultatele fiind prezentate într-o lucrare anterioară [4].

Dozarea mono- și diesterilor fosforici s-a realizat prin titrare potențiometrică în mediu neapos și prin spectroscopie în IR cantitativă.

Atît monoesterii, cît și diesterii fosforici sînt acizi slabi, ceea ce impune dozarea lor prin titrare potențiometrică în mediu neapos.

Diverși autori utilizează ca solvenți acetonă, MEC, piridină [5], etanol, benzen, DMFA [6], ca titrant fie o soluție de hidroxid de tetraetilamoniu 0,1 N [5], fie o soluție de hidroxid de potasiu alcoolic 0,1 N [5, 6], iar ca electrozi fie sistemul electrod de sticlă—electrod de clorură de argint [5], fie sistemul electrod de sticlă—electrod saturat de calomel [7].

Deoarece amestecul de analizat conține și acid fosforic liber identificat în unele produse prin CSS, a cărui prezență ar conduce la rezultate eronate, se impune separarea prealabilă a acestuia.

S t o g n u ș c o [5] propune extracția fazei organice în eter etilic, acidul fosforic rămînînd în fază apoasă, de unde poate fi dozat ulterior. Faza organică este prelucrată, în continuare, în vederea determinării cantitative a mono- și diesterului fosforic prin titrare potențiometrică. Primul salt de potențial corespunde la titrarea diesterului și a unuia din atomii de hidrogen ionizabili ai monoesterului, iar al doilea salt corespunde celui de-al doilea atom de hidrogen ionizabil al monoesterului, salt care este mult mai puțin evident.

Alți autori [8] indică dizolvarea produsului tehnic în alcooli și spălarea cu o soluție saturată de clorură de sodiu, care asigură o mai bună separare a acidului fosforic liber în extractul apos.

Partea experimentală

Pe baza datelor de literatură și a unor determinări prealabile s-a stabilit o metodologie de lucru care a permis determinarea conținutului de ester fosforic dintr-o serie de produse industriale de tip alchilfosfat neetoxilat și etoxilat, cu diferite grade de etoxilare.

Pentru dozarea prin titrare potențiometrică, solubilizarea produselor s-a realizat într-un amestec de alcool *n*-butilic: eter de petrol (interval de distilare 30—40°C), în raport 3:2 vol.

Dr. chim. ANCA ANGELESCU, dr. chim. MAGDALENA IONESCU, dr. ing. ILEANA PONORAN și dr. chim. LIVIU MIHAI BĂLOIU, Academia de Studii Economice—București, Facultatea de Economia industriei, Construcțiilor și Transporturilor.
Ing. VIORICA DINCĂ și ing. NICOLAE GUȘATU, ICECHIM—București.

Tabelul 1

Cod produs	Esteri fosforici	Identificarea prin CSS	Dozarea potențiometrică, conținut ester, %
—	Acid mono-(2-etilhexil)fosforic	monoester	97,99
—	Acid di-(2-etilhexil)fosforic	diester	99,43
—	Tri-(2-etilhexil)fosfat	triester	—
	Produse industriale de tip:		
A	Alchilfosfat, $n = 0$ (purificat)	diester	95,60
B	Alchilfosfat, $n = 0$	monoester	27,32
		diester	55,91
C	Alchilfosfat etoxilat, $n = 4$	triester	—
		H_3PO_4	—
D	Alchilfosfat etoxilat, $n = 8$	triester	—
E	Alchilfosfat etoxilat, $n = 10$	diester	28,61
		triester	—
		H_3PO_4	—
F	Alchilfosfat etoxilat, $n = 15$	monoester	16,78
		diester	22,31

„n" reprezintă gradul de etoxilare a agentului de esterificare.

Extracția acidului fosforic liber s-a realizat prin spălări repetate cu o soluție saturată de clorură de sodiu. Extractul organic a fost folosit pentru dozarea esterilor fosforici prin titrare potențiometrică în mediu neapos, utilizînd ca mediu de titrare dimetilformamidă, și ca titrant, o soluție alcoolică de hidroxid de potasiu 0,1 N. La titrare s-a folosit un *p*H-metru Seibold cu afișare digitală (precizie 0,1 mV) și un sistem de electrozi sticlă—calomel. Titrările au fost efectuate în atmosferă de azot uscat.

Pentru dozarea cantitativă în IR s-a utilizat un spectrofotometru Specord IR-75 Carl Zeiss Yena. Spectrele au fost realizate în soluție de cloroform, lucrînd cu grosimi de strat de 0,06 mm.

Rezultate și discuții

Rezultatele determinărilor experimentale sînt cuprinse sintetic în tabelul 1.

Titrarea potențiometrică a produselor etalon: acid di(-2-etilhexil)fosforic (fig. 1) și acid mono (-2-etilhexil)fosforic (fig. 2.) a confirmat rezultatele preliminare obținute prin cromatografie pe strat subțire (tabelul 1). Din reprezentarea grafică a variației fem $= f$ (volum) și din derivata corespunzătoare caracteristică titrării diesterului se evidențiază un singur salt de potențial, net, ce corespunde unui volum V_1 de titrant, care a permis calcularea conținutului procentual al diesterului și implicit aprecierea purității produsului.

În cazul monoesterului (fig. 2), la titrare apar două salturi de potențial, cel de-al doilea la un volum aproximativ egal cu $2V_1$, ceea ce confirmă datele de literatură [5]. Se constată că cel de-al doilea salt de potențial este mult mai mic. Cu volumele V_1 și V_2 s-a putut calcula conținutul procentual al monoesterului în produs.

Pentru calculul conținutului procentual de ester fosforic, s-a utilizat următoarea relație:

$$\% \text{ ester fosforic} = \frac{V \cdot f \cdot M \cdot C_b}{a \cdot 100 \cdot V_p}$$

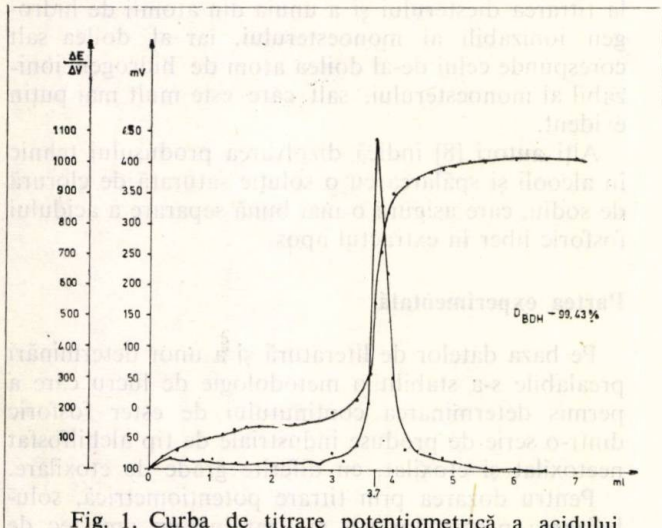


Fig. 1. Curba de titrare potențiometrică a acidului di-(2-etilhexil)fosforic.

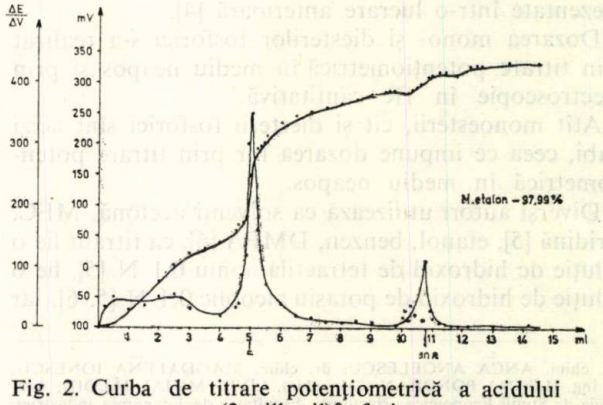


Fig. 2. Curba de titrare potențiometrică a acidului mono-(2-etilhexil)fosforic.

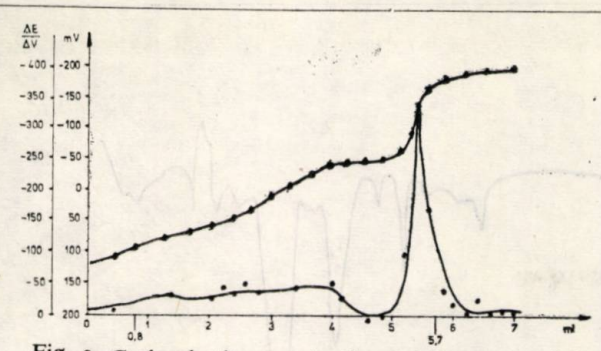


Fig. 3. Curba de titrare potențiometrică a produsului industrial de tip alchilfosfat, $n = 0$ (purificat).

în care:

f este factorul soluției alcoolice de KOH, 0,1 N;
M — masa moleculară a esterului fosforic analizat;
a — masa probei de analizat, g;
C_b — capacitatea balonului cotat;
V_p — volum probă de analizat, ml;
V — volumul de titrant utilizat ml;
— pentru diester $V_D = V_1$ volumul de titrant corespunzător singurului salt de potențial
— pentru monoester $V_M = V_1$
și:

$$V_M = V_2 - V_1$$

Se face media aritmetică a celor două valori obținute pentru amestecuri:

$$V_D = (V_1 - 1/2\ V_M)$$
$$V_M = 2\,(V_2 - V_1)$$

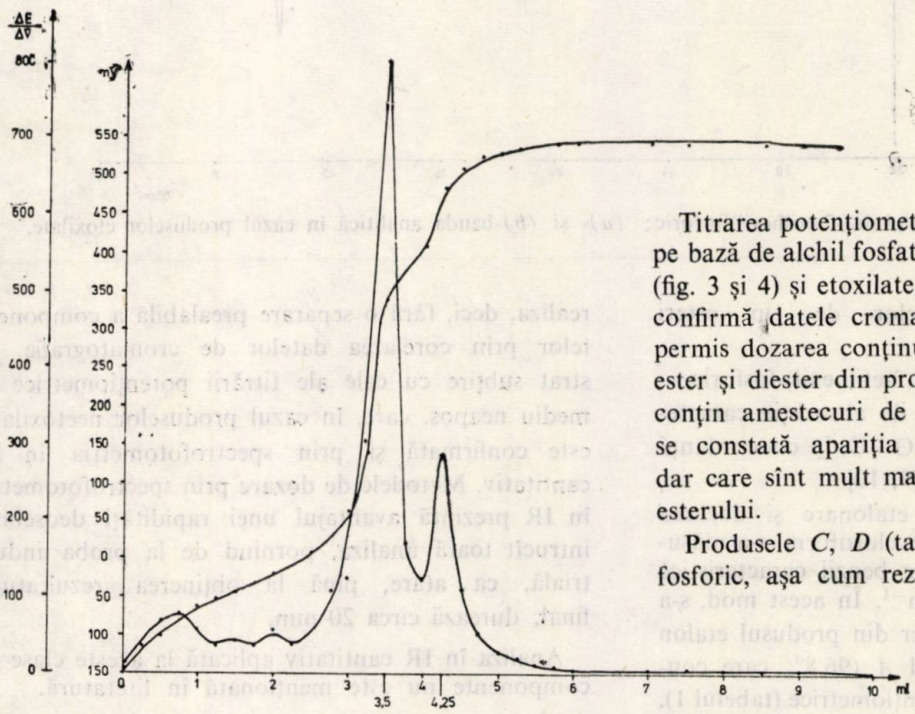


Fig. 4. Curba de titrare potențiometrică a produsului industrial de tip alchilfosfat $n = 0$

Titrarea potențiometrică a unor produse industriale pe bază de alchil fosfat, neetoxilate (A, B — tabelul 1) (fig. 3 și 4) și etoxilate (E, F — tabelul 1) (fig. 5 și 6) confirmă datele cromatografiei pe strat subțire și a permis dozarea conținutului de diester sau de monoester și diester din probe. În cazul în care produsele conțin amestecuri de diester și monoester fosforic, se constată apariția a două salturi de potențial, dar care sînt mult mai apropiate ca în cazul monoesterului.

Produsele C, D (tabelul 1) conțin numai triester fosforic, așa cum rezultă din datele cromatografiei pe strat subțire și, ca atare, nu pot fi dozate potențiometric.

În scopul unei caracterizări analitice cît mai complete, s-a realizat dozarea

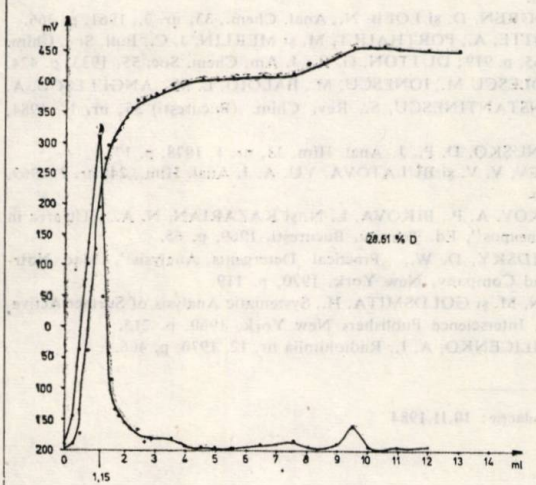


Fig. 5. Curba de titrare potențiometrică a produsului industrial de tip alchilfosfat etoxilat, $n = 10$

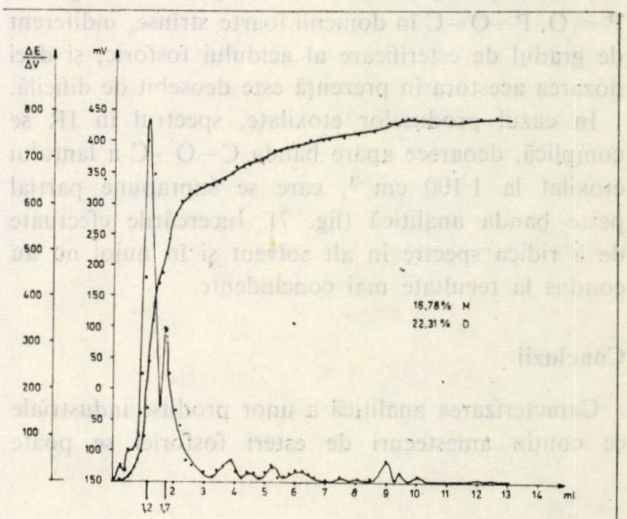


Fig. 6. Curba de titrare potențiometrică a produsului industrial de tip alchilfosfat etoxilat $n = 15$.

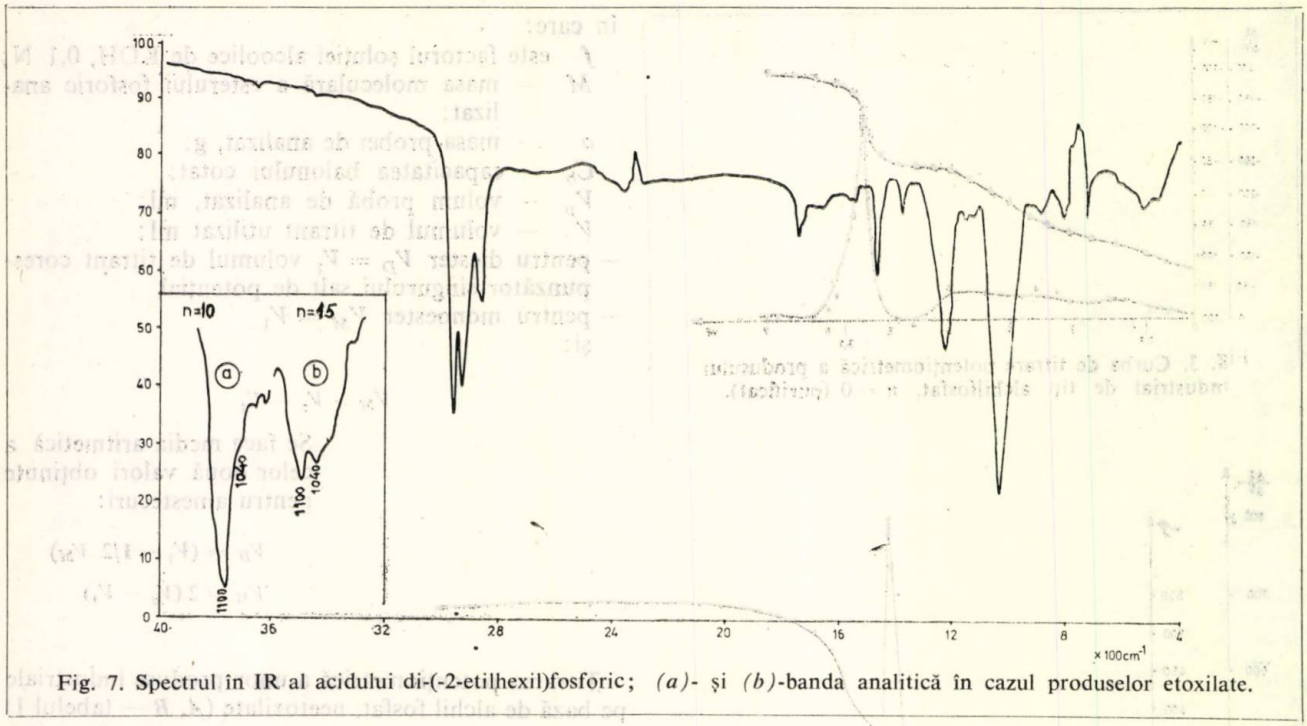


Fig. 7. Spectrul în IR al acidului di-(-2-etilhexil)fosforic; *(a)*- şi *(b)*-banda analitică în cazul produselor etoxilate.

cantitativă în IR a produselor de tip esteri fosforici.

Spectrul în IR al acidului di(2-etilhexil)-fosforic — produs BDH prezintă benzile de absorbţie caracteristice legăturilor $P=O$ şi $P-O-C$, în concordanţă cu datele de literatură (fig. 7) [9, 10].

Pentru trasarea curbei de etalonare şi dozarea produselor industriale extrase în cloroform, s-a măsurat absorbanta corespunzătoare benzii caracteristice vibraţiei $P-O-C$, la 1 040 cm^{-1}. În acest mod, s-a determinat conţinutul de diester din produsul etalon (99,17%) şi produsul industrial *A* (96,8% care concordă cu rezultatele titrării potenţiometrice (tabelul 1). În cazul produselor ce conţin amestecuri de mono-şi diesteri fosforici, spectrele obţinute prezintă benzile de absorbţie caracteristice vibraţiilor de legătură $P=O$, $P-O-C$ în domenii foarte strînse, indiferent de gradul de esterificare al acidului fosforic, şi deci dozarea acestora în prezenţă este deosebit de dificilă.

În cazul produselor etoxilate, spectrul în IR se complică, deoarece apare banda $C-O-C$ a lanţului etoxilat la 1 100 cm^{-1}, care se suprapune parţial peste banda analitică (fig. 7). Încercările efectuate de a ridica spectre în alt solvent şi în nujol nu au condus la rezultate mai concludente.

Concluzii

Caracterizarea analitică a unor produse industriale ce conţin amestecuri de esteri fosforici se poate realiza, deci, fără o separare prealabilă a componentelor prin corelarea datelor de cromatografie pe strat subţire cu cele ale titrării potenţiometrice în mediu neapos, care, în cazul produselor neetoxilate, este confirmată şi prin spectrofotometria în IR cantitativ. Metodele de dozare prin spectrofotometrie în IR prezintă avantajul unei rapidităţi deosebite, întrucît toată analiza, pornind de la proba industrială, ca atare, pînă la obţinerea rezultatului final, durează circa 20 min.

Analiza în IR cantitativ aplicată la aceste clase de componente nu este menţionată în literatură.

Bibliografie

1. HONAKER, C. B. şi SCHULZ, W., J. Inorg. Nuclear. Chem., 39, 1977, p. 1703.
2. LUNDGREN, D. şi LOEB, N., Anal. Chem., 33, nr. 3., 1961, p. 366.
3. LAMOTTE, A., PORTHAULT, M. şi MERLIN, J. C., Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, p. 919; DUTTON, G. R., J. Am. Chem. Soc. 55, 1933, p. 424.
4. MANOLESCU M., IONESCU, M., BĂLOIU, L. M., ANGELESCU, A. şi CONSTANTINESCU, S., Rev. Chim. (Bucureşti) 35, nr. 1, 1984, p. 49.
5. STOGNUŞKO, D. P., J. Anal. Him, 33, nr. 1, 1978, p. 17.
6. RUBLEV, V. V. şi BULATOVA, YU. A. J. Anal. Him., 24, nr. 7, 1969, p. 1106.
7. KREŞKOV, A. P., BIKOVA, L. N. şi KAZARIAN, N. A., „Titrarea în mediu neapos", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969, p. 65.
8. MILWIDSKY, D. W., „Practical Detergents Analysis", Mac Noir-Dorland Company, New York, 1970, p. 119.
9. ROSEN, M. şi GOLDSMITA, H., Systematic Analysis of Surface Active Agents, Interscience Publishers New York, 1960, p. 215.
10. MIHAILICENKO, A. I., Radiohimiia nr. 12, 1970, p. 466.

Intrat în redacţie: 10.II.1984

scurte comunicări

CRISTIAN ZĂINESCU

Filtre nuce cu descărcare interioară

Filtrele nuce sînt utilaje frecvent întîlnite în industria chimică. Poziția orizontală a suprafeței de filtrare conduce la formarea unui strat de precipitat de grosime constantă, permițînd spălări uniforme și repetate. De asemenea, filtrele nuce se pretează la separări la diferențe de presiune foarte mari. Prin echipare cu o manta de încălzire, filtrarea poate fi urmată de uscarea precipitatului, la vid sau prin insuflare de gaz. Totuși preferința pentru aceste utilaje este dictată, în cea mai mare măsură, de simplitatea lor.

Un dezavantaj major al filtrelor nuce convenționale îl constituie modul de îndepărtare a precipitatului care se face, de obicei, pe cale manuală. S-au realizat filtre nuce cu descărcare prin bascularea utilajului în jurul unei axe orizontale sau prin rabaterea părții inferioare solidare cu placa filtrantă [1]. Pentru fiecare șarjă sînt necesare însă montări și demontări atît ale capacelor sau fundurilor rabatabile, cît și ale racordurilor și legăturilor amplasate pe ele. Durata manevrelor amintite afectează în mod serios productivitatea acestor utilaje. Funcționarea discontinuă prin excelență, conjugată cu spațiul considerabil necesar manipulării, limitează utilizarea filtrelor nuce convenționale la instalații de capacități reduse sau cu caracter mai mult experimental. De asemenea, indiferent de forma de îndepărtare a precipitatului, nu se poate înlătura contactul cu mediul ambiant, ceea ce le face inadecvate în condițiile existenței unor componenți foarte toxici sau care formează amestecuri inflamabile ori explozive cu aerul.

Tendința de a fructifica avantajele oferite de o suprafață filtrantă orizontală, eliminînd totodată neajunsurile semnalate, a condus la crearea filtrelor nuce cu descărcarea interioară, utilaje de concepție recentă [2].

Un astfel de filtru constă, în esență, dintr-un recipient cilindric vertical cu fund conic, în construcție etanșă (fig. 1.) Placa filtrantă *1* se află în legătură cu axul vertical *2*, prin intermediul unei duble articulații cilindrice. Axul străbate capacul prin cutia de etanșare *3*, care îndeplinește și funcția de rezemare radială, și se continuă în exterior cu o porțiune filetată, înșurubată într-o piuliță *4* fixată la o anumită distanță de capac. Placa filtrantă este prevăzută pe circumferință cu o coroană tronconică avînd conicitatea egală cu cea a fundului. Etanșarea plăcii se realizează între cele două suprafețe conice, prin una sau mai multe garnituri inelare, așa cum se arată în figura *2*. Etanșarea se datorează greutății proprii a plăcii filtrante și suspensiei, cît și apăsării exercitate de axul *2* prin intermediul roții de mînă *5* și al piuliței de blocare *6*.

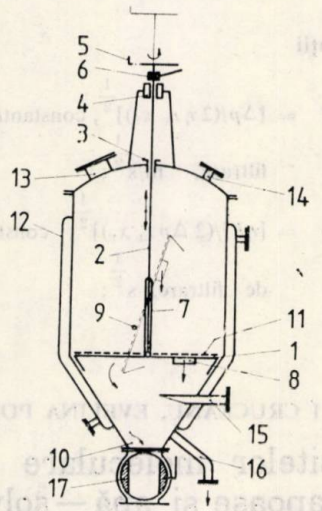


Fig. 1. Secțiune longitudinală, schematică, prin filtru:
1 — placă filtrantă; *2* — ax vertical; *3* — cutie de etanșare; *4* — piuliță; *5* — roată de mînă; *6* — piuliță de blocare; *7* — cale de ghidare; *8* — contragreutate; *9* — opritor excentric; *10* — gură de descărcare; *11* — membrană filtrantă; *12* — manta de încălzire; *13* — racord de alimentare; *14* — racord pentru spălare; *15* — racord pentru vid; *16* — racord pentru evacuarea filtrului; *17* — robinet de golire sau șibăr.

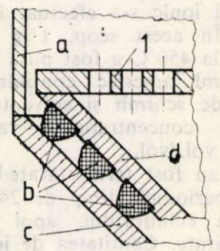


Fig. 2. Exemplu de realizare a etanșării plăcii filtrante:
1 — placă filtrantă; *a* — corp cilindric; *b* — garnituri inelare; *c* — fund conic (inel de rezemare); *d* — coroană tronconică.

Pentru descărcare, se acționează roata de mînă iar axul vertical va antrena placa filtrantă cu stratul de precipitat într-o translație plan-paralelă, grație celor două căi de ghidare *7* diametral opuse. Poziția orizontală a plăcii este ferm asigurată de contragreutatea *8*. Translația continuă pînă la întîlnirea unor opritoare *9* amplasate excentric, care obligă placa să execute o rotație în jurul diametrului său de ghidare. Cînd înclinarea egalează unghiul de frecare, precipitatul părăsește suprafața membranei filtrante, fiind evacuat gravitațional prin gura de descărcare *10*. În acest scop, este necesar ca gura de descărcare să fie echipată cu un robinet de golire adecvat trecerii materialelor umede sau pulverulente, cum ar fi robinetul cu clapă (fluture), robinetul cu obturator glisant și chiar robinetul cu element de închidere sferic. Dacă etanșarea spațiului inferior nu trebuie să fie prea severă, în locul robinetelor se poate utiliza un simplu șibăr manual. Acționînd roata de mînă în sens invers, placa filtrantă va reveni în poziție verticală și va coborî astfel pînă la refacerea etanșării inițiale.

Un ciclu complet de funcționare a oricărui filtru nuce constă din mai multe operații: introducerea suspensiei, filtrarea propriu-zisă, spălarea, suflarea sau uscarea precipitatului, evacuarea acestuia, regenerarea membranei filtrante. Filtrarea, spălarea, suflarea și uscarea constituie operațiile principale ale procesului. Durata acestora poate fi corelată cu volumul suspensiei introduse sau cu grosimea stratului de precipitat [1]. Durata celorlalte operații, numite auxiliare, depinde numai de tipul constructiv al utilajului și de modul său de operare, fiind o mărime practic constantă [1].

La filtrele nuce convenționale, ponderea cea mai mare în durata operațiilor auxiliare o are, în mod evident, timpul necesar îndepărtării precipitatului. La filtrele cu descărcare interioară, această operație se face mult mai simplu și mai rapid. Durata operațiilor auxiliare se poate micșora astfel de mai multe ori.

În continuare, se examinează în ce măsură este afectată productivitatea utilajelor de modificarea duratei necesare operațiilor auxiliare. Se consideră cazul cel mai uzual, al separării la diferență constantă de presiune, cu formare de precipitat incompresibil. Pentru simplificare, se presupune numai o singură operație principală: filtrarea.

Productivitatea medie a unui filtru cu funcționare discontinuă, în cursul unui ciclu complet de lucru, este caracterizată prin viteza medie convențională de filtrare. Cantitatea de filtrat care trebuie obținută pentru a atinge o productivitate maximă, la o rezistență oarecare (presupusă constantă) a membranei filtrante, este dată de relația [1]:

$$q = \sqrt{\frac{2\,\Delta p\,\tau_a}{\eta\, r_v\, x_v}} \qquad (1)$$

Dr. ing. CRISTIAN ZĂINESCU, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni"—Iași.

Durata operației de filtrare, corespunzătoare productivității maxime, s-a dedus a fi [1]:

$$\tau_f = \tau_a + \sqrt{\frac{2\eta R^2 \tau_a}{\Delta p r_v x_v}} \qquad (2)$$

Viteza medie convențională de filtrare se definește prin raportul între cantitatea de filtrat obținută într-un ciclu complet de funcționare și durata totală a ciclului:

$$W = \frac{q}{\tau_f + \tau_a} \qquad (3)$$

Rezultă relația:

$$W = \frac{\sqrt{\frac{\Delta p}{2\eta r_v x_v}}}{\sqrt{\tau_a} + \sqrt{\frac{\eta R^2}{2\Delta p r_v x_v}}} \qquad (4)$$

sau, scrisă într-o formă mai simplă:

$$W = \frac{a}{\tau_a^{\frac{1}{2}} + b} \qquad (5)$$

unde a și b sînt constante ale procesului.

Dacă rezistența membranei filtrante este neglijabilă ($R \simeq 0$), expresia (5) se reduce la

$$W = a\,\tau_a^{-\frac{1}{2}} \qquad (6)$$

Relația (6) denotă că productivitatea medie a utilajului crește invers proporțional cu radicalul de ordinul doi din durata necesară operațiilor auxiliare. Alături de filtrele Funda [3], a căror descărcare se realizează prin centrifugare, filtrele nuce cu descărcare interioară (care se pretează la o automatizare completă a funcționării) pot aduce servicii apreciabile și, în consecință, este util să li se cunoască performanțele.

Notații

$a = [\Delta p/(2\eta r_v x_v)]^{\frac{1}{2}}$, constantă de filtrare, $m/s^{\frac{1}{2}}$;

$b = [\eta R^2/(2\Delta p r_v x_v)]^{\frac{1}{2}}$, constantă de filtrare, $s^{\frac{1}{2}}$;

Δp — diferența de presiune, N/m^2;

q — cantitatea de filtrat corespunzătoare productivității maxime, raportată la unitatea de suprafață filtrantă, m^3/m^2;

R — rezistența membranei filtrante, m^{-1};

r_v — rezistența specifică, pe unitatea de volum, a precipitatului, m^{-2};

W — viteza medie convențională de filtrare, $(m^3/s)/m^2$;

x_v — raportul între volumul precipitatului și volumul filtratului, m^3/m^3;

η — viscozitatea fazei lichide a suspensiei sau filtratului, $N\,s/m^2$;

τ_a — durata operațiilor auxiliare, s;

τ_f — durata operației de filtrare, s.

Bibliografie

1. JUJIKOV, V. A., Filtrarea, Ed. Tehnică, București, 1962, p. 159—166 și p. 237—239.
2. ZĂINESCU, C. C., Brevet România nr. 74666, 1980.
3. * * *, Filtre Funda, Prospect al firmei Chemap (Elveția), 1973.

Intrat în redacție: 24.V.1984

ANIȘOARA BOLD, ANGELA POPA, MIHAI CRUCEANU, EVELINA POPOVICI, MARIA GĂBURICI

Posibilități de utilizare a sitelor moleculare zeolitice la separarea unor cationi divalenți din soluții apoase și apă—solvent organic

Într-o lucrare anterioară s-a cercetat comportarea unor elemente di- și trivalente pe Vionit CS-3 în sistemul apă—acid azotic—solvent organic [1].

Deși stabilitatea chimică a sitelor moleculare limitează utilizarea lor numai în intervalul $5 \leqslant p\mathrm{H} \leqslant 9$, totuși proprietățile acestei categorii de schimbători de ioni depășesc cu mult pe acelea ale rășinilor în ceea ce privește capacitatea de schimb, suprafață specifică și stabilitatea termică [2—4]. Dacă la aceste calități se adaugă și viteza de schimb mai mare, și insolubilitatea în solvenți organici, este ușor de prevăzut posibilitatea extinderii utilizării sitelor moleculare ca schimbători de ioni și folosirea lor în diverse separări.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele experimentale ale investigațiilor privind schimbul ionic al elementelor: Cu(II), Zn(II), Cd(II) și Pb(II) pe sită NaX din soluții apoase și apă—solvent organic, pentru concentrații mici de metal.

Partea experimentală

S-au folosit:

— sită moleculară NaX din producția curentă de la C.P.S.-Govora, care, analizată după 2 h calcinare la 450°C, se caracterizează prin următoarea compoziție: $SiO_2 = 46{,}94\%$; $Al_2O_3 = 28{,}03\%$; $Na_2O = 18{,}53\%$; $H_2O = 6{,}5\%$;

— soluții apoase, standard, de azotați ai elementelor Cu(II); Zn(II); Cd(II) și Pb(II);

— solvenți organici: metanol, etanol (absolut), propanol, izopropanol și acetonă (reactiv pentru analiză).

Schimbul ionic s-a efectuat în condiții statice. În acest scop, 1 g sită NaX activată la 450°C a fost pusă în contact cu 50 ml amestec conținînd soluția ionului de schimb și solventul organic a cărei concentrație a variat între 0—90% vol./vol.

Probele au fost termostatate la 20°C, cu agitare periodică, timp de 24 h pentru stabilirea echilibrului, apoi fazele au fost separate. Cantitatea de ion metalic rămasă în soluție la echilibru a fost determinată prin titrare complexonometrică și prin metoda polarografică folosind un polarograf LP-60.

Rezultate și discuții

Influența concentrației ionului de schimb din soluția apoasă (0,02—0,2 N) asupra capacității de schimb a sitei NaX este prezentată în figura 1. Capacitatea de schimb variază mult în domeniul concentrațiilor mai mici (pînă la $\simeq 0{,}1$ N), ordinea de schimb fiind următoarea: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Pe baza celor prezentate, în cercetările ulterioare privind influența solvenților organici concentrația inițială a ionului de schimb a fost menținută la 100 mg/l g sită.

Rezultatele experimentale privind influența solvenților organici asupra schimbului ionic indică, în general, o scădere a valorilor K_d:

$$K_d = \frac{\text{mg.ion } Me^{2+}/\text{g sită NaX}}{\text{mg ion } M^{2+}/\text{ml soluție la echilibru}}$$

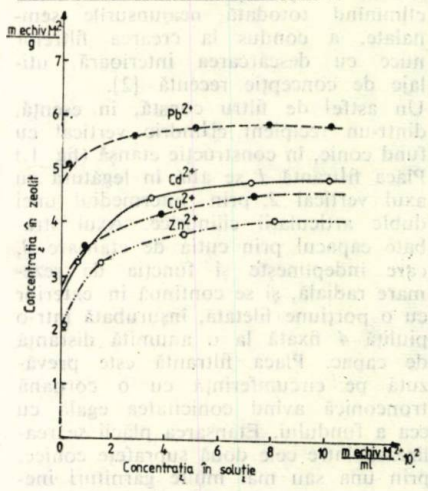


Fig. 1. Variația adsorbției pe sita moleculară NaX cu concentrația ionului metalic din soluția apoasă.

Dr. chim. ANIȘOARA BOLD, prof. dr. chim. ANGELA POPA, prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU, dr. chim. EVELINE POPOVICI și chim. MARIA GĂBURICI, Institutul Politehnic—Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică

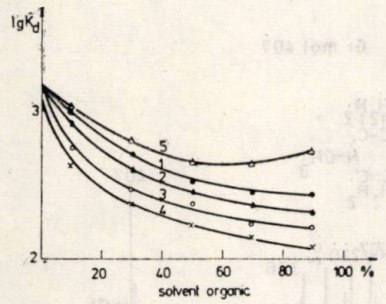


Fig. 2. Influenţa concentraţiei şi naturii solventului organic asupra coeficientului de distribuţie (K_d), în cazul ionului cupru:
1 — metanol; *2* — etanol; *3* — *n*-propanol; *4* — *4* — izo-propanol; *5* — acetonă.

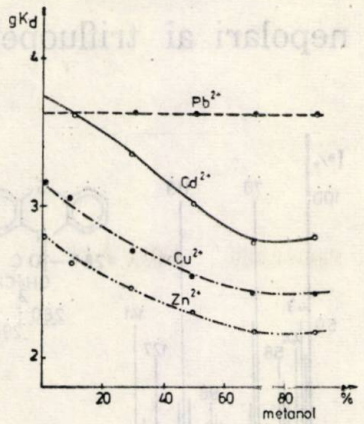


Fig. 3. Variaţia lg K_d cu compoziţia apă-metanol.

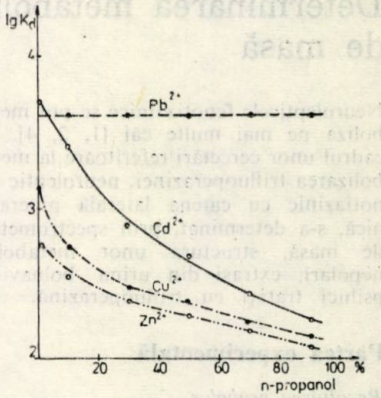


Fig. 4. Variaţia lg K_d cu compoziţia apă-*n*-propanol.

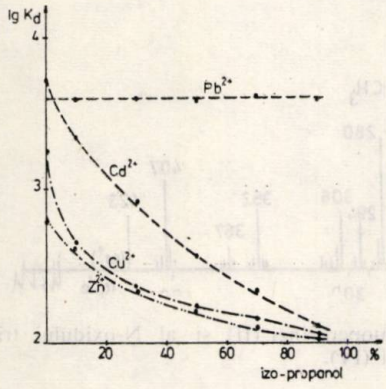


Fig. 5. Variaţia lg K_d cu compoziţia apă—izo-propanol.

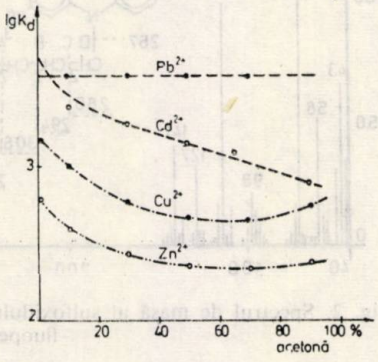


Fig. 6. Variaţia lg K_d cu compoziţia apă—acetonă.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENŢILOR DE SELECTIVITATE

Coeficientul de selectivitate	Apă	Alcool 10% — apă 90%			Acetonă 50% apă 50%
		metanol	propanol	izopropanol	
α_{Cu}^{Cd}	3,27	3,47	4,45	5,23	3,06
α_{Zn}^{Cd}	7,21	8,99	6,99	4,74	7,65
α_{Zn}^{Cu}	2,20	2,60	1,57	0,91	2,50

Scăderea capacităţii de schimb a sitei NaX respectă ordinea: izopropanol > propanol > etanol > metanol > acetonă, comportare inversă decît în cazul Vionitului CS-3 [1]. Se exemplifică aceasta pentru Cu^{2+} (fig. 2).

În ceea ce priveşte influenţa variaţiei procentului de solvent organic asupra capacităţii de schimb, se constată diferenţă atît în funcţie de natura solventului, cît şi a ionului de schimb.

În cazul metanolului, valorile log Kd pentru Cd^{2+}, Cu^{2+} şi Zn^{2+} scad pînă la concentraţia de 70% vol./vol., după care se observă o uşoară creştere (fig. 3). Pentru *n*-propanol şi izo-propanol scăderea este continuă şi la 90% vol./vol. solvent organic, valorile K_d a celor trei ioni sînt foarte apropiate (fig. 4 şi 5). După cum reiese din figura 6, capacitatea de schimb a sitei NaX scade continuu cu creşterea procentului de acetonă pentru Cd^{2+}; pentru Cu^{2+} şi Zn^{2+} numai pînă la 60%, după care creşte fără a depăşi însă valoarea K_d pentru soluţii apoase.

În domeniul de concentraţii studiate, Pb^{2+} a fost reţinut aproape total, indiferent de solventul organic folosit şi de procentul acestuia (fig. 2—6) ceea ce permite să se considere că folosind sita moleculară NaX este posibilă separarea Pb^{2+} de celelalte elemente.

Pentru a putea aprecia posibilitatea de separare a celorlalţi ioni, s-au calculat coeficienţii de selectivitate $\left(\alpha_B^A\right)$. Unele din valorile obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Datele tabelului 1 scot în evidenţă posibilitatea separării Cd^{2+} de Zn^{2+} în solvenţii folosiţi, cu excepţia izo-propanolului.

Concluzii

Pe sită NaX poate fi reţinut aproape total Pb^{2+}, atît din soluţii apoase cît şi din mediu apă—solvent organic (capacitatea maximă de reţinere fiind: 0,5—0,6 g Pb^{2+}/g sită NaX).

Cea mai bună separare a Cd^{2+} de Zn^{2+} se realizează în mediu metanol 10% — apă 90% $\left(\alpha_{Zn}^{Cd} \simeq 9\right)$.

Bibliografie

1. BOLD, A., POPA, A. şi BILBA, D., Bul. Inst. Polit., Iaşi (sub tipar)
2. GRUBNER, O., JIRU, P. şi RALEK, M., „Molekularsiebe", Berlin, 1968.
3. BREK, D. W., „Zeolite Molecular Sieves", Wieley, Ed. Interscience Publication, 1973.
4. BARRER, R. M., „Zeolites and Clay Minerals", Ed. Academic Press, 1978.

Intrat în redacţie: 11.I.1984

MIRELA FĂGĂRĂȘAN, EMIL FĂGĂRĂȘAN, IOAN OPREAN

Determinarea metaboliților nepolari ai trifluoperazinei prin spectrometrie de masă

Neurolepticele fenotiazinice se pot metaboliza pe mai multe căi [1, 2, 4]. În cadrul unor cercetări referitoare la metabolizarea trifluoperazinei, neuroleptic fenotiazinic cu catena laterală piperazinică, s-a determinat, prin spectrometrie de masă, structura unor metaboliți nepolari, extrași din urina bolnavilor psihici tratați cu trifluoperazină.

Partea experimentală

Recoltarea probelor

Probele au fost recoltate de la 4 pacienți, 2 femei și 2 bărbați cărora li s-a aplicat un tratament oral cu trifluoperazină. Bolnavii au primit zilnic 15 mg trifluoperazină per os (cîte 5 mg de 3 ori pe zi), timp de 8 zile, consecutiv. Proba a fost colectată timp de 12 ore zilnic și ținută la −18°C pînă în momentul analizei.

Izolarea trifluoperazinei și metaboliților nepolari

10 ml probă au fost aduși la *p*H 11 prin adăugarea de NaOH 4 M. Proba a fost supusă unor extracții repetate, efectuate prin agitarea ei cîte 30 min, cu cantități diferite de dicloretan (40 ml, 40 ml, 20 ml, 20 ml). După separare prin centrifugare, fazele organice au fost reunite, spălate cu 10 ml NaOH 1% și evaporate la sec. Reziduul obținut a fost purificat și separat prin cromatografie în strat subțire [3, 5], folosind ca adsorbant silicagel GF_{254} și următorul sistem de solvenți: acetonă/alcool izopropilic/amoniac 1% (27:21:12). Localizarea substanțelor pe plăci s-a făcut folosind fluorescența lor la 254 mμ. S-au separat 5 spoturi corespunzătoare R_f-urilor 0,81 (I), 0,58 (II), 0,50 (III), 0,42 (IV), 0,22 (V). Zonele delimitate în lumină UV au fost detașate și substanțele au fost eluate din silicagel cu dicloretan.

Analiza prin spectrometrie de masă

Determinările au fost efectuate cu un aparat Varian Matt 111, cu ajutorul unui sistem de introducere a probelor direct în camera de ionizare. Temperatura camerei de ionizare a fost 200°C, iar temperatura de evaporare a probelor 80°C. Ionizarea s-a făcut prin impact electronic, energia electronilor fiind 80 eV.

Rezultate și discuții

Spectrele de masă obținute sînt prezentate în figurile 1–4. Spectrul din figura 1 corespunde cu cel al trifluoperazinei nemetabolizate (pic molecu-

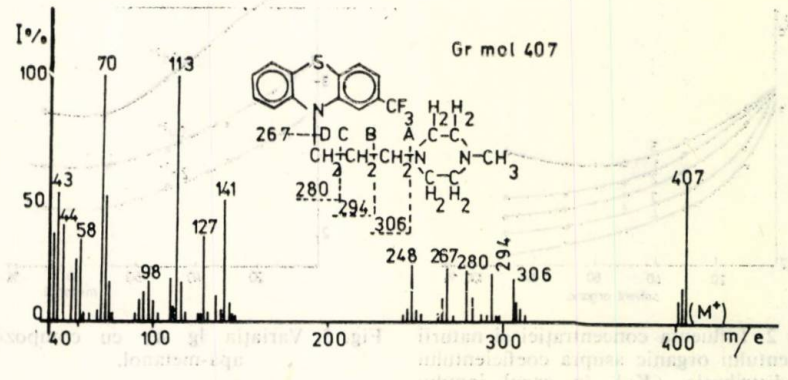


Fig. 1. Spectrul de masă al trifluoperazinei (I).

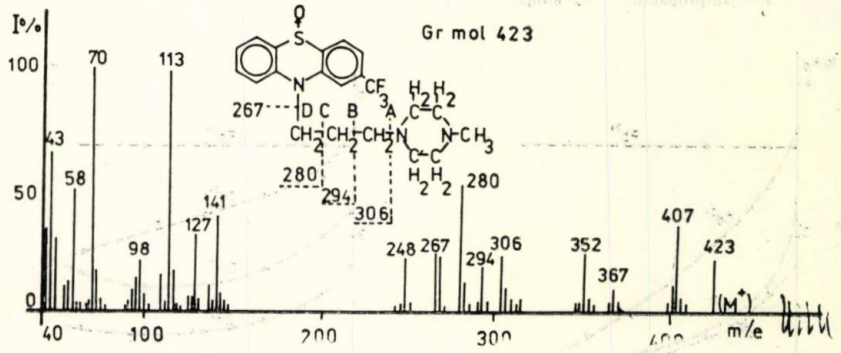


Fig. 2. Spectrul de masă al sulfoxidului trifluoperazinei (II) și al N-oxidului trifluoperazinei (IV).

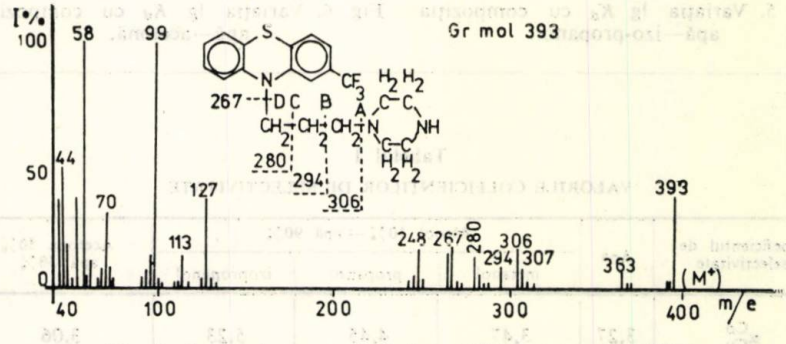


Fig. 3. Spectrul de masă al desmetiltrifluoperazinei (III).

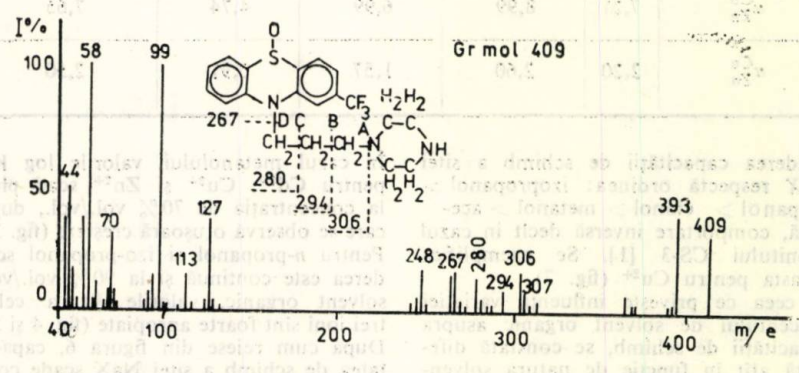


Fig. 4. Spectrul de masă al sulfoxidului desmetilfluoperazinei (V).

Dr. farm. MIRELA FĂGĂRĂȘAN, Institutul Medico-Legal, Cluj-Napoca.
Dr. biolog. EMIL FĂGĂRĂȘAN, Institutul de Medicină și Farmacie, Cluj-Napoca. Facultatea de Farmacie.
Dr. chim. IOAN OPREAN, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

lar la 407 m/e). În figurile 2—4 sînt prezentate spectrele de masă ale celor 4 metaboliți separați concomitent cu trifluoperazina. Ei prezentau picuri moleculare la 423 (II și IV), 393 (III) și 409 (V) m/e. Metaboliții II și IV au picuri moleculare cu 16 unități mai mari decît ai trifluoperazinei, dar conțin și ionii rezultați prin fragmentarea trifluoperazinei, ceea ce a dus la concluzia că aceste substanțe conțin un atom de oxigen în plus față de trifluoperazină care poate fi pierdut în procesul de fragmentare. S-a constatat prin reducere cu zinc și acid clorhidric, că substanțele se transformă în trifluoperazină iar metabolitul IV se transformă în trifluoperazină și prin reducere selectivă cu bioxid de sulf. S-a tras concluzia că metabolitul II este sulfoxidul trifluoperazinei, iar metabolitul IV, N-oxidul trifluoperazinei.

În cazul substanței III, cu picul molecular la 393 m/e, deci avînd cu 14 unități mai puțin decît trifluoperazina, s-a presupus că ar fi vorba de desmetiltrifluoperazină, formată prin N-demetilare din trifluoperazină. Apariția în spectru a unor ioni intensi la 307, 306, 294, 280, 267 și 266 m/e (fig. 3) a dus la concluzia existenței unui nucleu fenotiazinic substituit în poziția 2 cu triflurometil și în poziția 10 cu o catenă laterală de 3 atomi de carbon. Apariția ionilor la 99, 113, 127 m/e a sugerat că această catenă laterală conține un nucleu piperazinic nesubstituit și intact. Prin tratare cu iodură de metil, substanța a fost transformată în trifluoperazină, dovedindu-se prezența unei amine secundare și confirmîndu-se ipoteza că metabolitul III este desmetiltrifluoperazina.

Substanța V prezintă picul molecular la 409 m/e. Apariția în spectrul ei a unui ion la 393 m/e (masa moleculară a desmetiltrifluoperazinei) și prezența în restul spectrului a acelorași ioni ca și în cazul desmetiltrifluoperazinei a dus la formularea ipotezei că această substanță după pierderea unui atom de oxigen în procesul de fragmentare, se transformă în desmetiltrifluoperazină. Prin reducere cu zinc și acid clorhidric, substanța a fost transformată în desmetiltrifluoperazină. Astfel s-a tras concluzia că această substanță este sulfoxidul desmetiltrifluoperazinei.

Ipotezele privind structura metaboliților separați elucidată în urma studierii spectrelor de masă, au fost confirmate prin compararea R_f-ului și a spectrelor de masă ale acestora cu cele corespunzătoare sulfoxidului și N-oxidului trifluoperazinei, desmetiltrifluoperazinei și ale sulfoxidului desmetiltrifluoperazinei obținute prin sinteză, primite de la Prof. Ursula Breyer (Tubingen — R.F.G.).

Bibliografie

1. BREYER, U., „Psychoterapeutic Drugs." Part II. Editori E. Usdin, I. S. Forrest, Marcel Dekker Ine. New-York, 1977 p. 755.
2. DAHL, S. G.: Ther. Drug Monit, 4, 1982 p. 33.
3. FĂGĂRĂȘAN, M. Comunicare la simpozionul „Probleme actuale ale toxicologiei", Cluj-Napoca, 1981.
4. FORREST, I. „ Psychoterapeutic Drugs." Part II. Editori E. Usdin, I. S. Forrest, New-York, 1977, p. 699.
5. GOLDENBERG, H., FISHMAN, HEATON, A. și BURNETT, R. Proc. Sec. Exp. Biol. Med. 115, 1964, p. 1044.

Intrat în redacție: 10.I.1984

recenzii

J. NYVLT: „Industrial Crystallisation. The State of the Art". **Cristalizarea industrială. Stadiul cunoștințelor.** Second, revised edition, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida Basel, 1982

Cristalizarea industrială este unul din domeniile ingineriei chimice a cărui pondere în cercetarea fundamentală și aplicativă a crescut continuu pe măsura multiplelor soluții tehnologice oferite în separarea fracționată a compușilor individuali din materii prime multicomponente sau amestecuri brute de reacție. Această operație s-a aplicat cu succes în purificarea și purificarea avansată a unui număr impresionant de substanțe chimice și în, domenii noi, cum ar fi desalinizarea apei de mare și separarea compușilor organici cristalizați din amestecuri pluricomponente. Cele aproximativ 2 000 de titluri, reprezentînd lucrările originale publicate anual în revistele de specialitate, subliniază nu numai existența unui cîmp activ de cercetare, ci și necesitatea ordonării și sistematizării periodice a noilor cunoștințe dobîndite. Lucrarea oferă cititorului într-o formă condensată, la cel mai înalt nivel științific, o analiză critică a problemelor ridicate de cercetarea, proiectarea și exploatarea sistemelor de cristalizare.

După primele două capitole introductive, unde autorul fundamentează și justifică conceptul asupra prezentării direcțiilor principale de investigare a domeniului abordat, urmează, în capitolul al 3-lea, o expunere detaliată asupra criteriilor de selecție a tipurilor de cristalizoare în conformitate cu caracteristicile impuse, produsului finit și cu obiectivele urmărite de implementarea fazei de cristalizare în tehnologiile de fabricare a produselor chimice comerciale.

Capitolul al 4-lea tratează probleme privind variantele de operare continuă sau discontinuă a sistemelor de cristalizare, precum și cele referitoare la modalitățile de generare a suprasaturației, în funcție de proprietățile soluției saturate și cele ale solidului cristalizat. De asemenea, sînt trecute în revistă datele termodinamice necesare calculului entalpiilor de cristalizare și sînt indicate metodele de dimensionare a suprafețelor de transfer termic pentru sisteme bifazice. Analiza succintă a procesului de incrustare a suprafețelor de transfer termic este completată de informații de certă utilitate practică asupra dimensionării și exploatării cristalizoarelor în cascadă. Pe baza datelor prezentate în capitolul al 4-lea, capitolul al 5-lea cuprinde o descriere și o analiză completă a principalelor tipuri de cristalizoare industriale. O corelare între obiectivele urmărite în procesul tehnologic și tipul constructiv de cristalizor servește drept criteriu de selecție, în funcție de proprietățile impuse produsului finit.

Teoria procesului de cristalizare este prezentată, în capitolul al 6-lea, ca o analiză a etapelor componente (nucleație, creștere a cristalelor, însămînțare, aglomerare și recristalizare), urmată de expunerea principiilor care stau la baza modelelor fizice ale procesului elaborate pînă în prezent. Partea teoretică, completată cu informațiile calitative privind influența factorilor controlabili în limite restrînse (agitarea, suprasaturația reală) asupra procesului global servește la definirea condițiilor de laborator necesare pentru obținerea datelor de utilitate practică în proiectarea și exploatarea cristalizoarelor industriale. Sînt trecute în revistă modelele matematice elaborate pentru fiecare tip de cristalizor.

Alți factori cu pondere importantă în selecția sistemelor de cristalizare, cum ar fi materialele de construcție, investiția specifică, calificarea personalului de deservire etc. fac obiectul capitolului al 7-lea.

Capitolul al 8-lea consemnează notațiile recomandate de Federația Europeană de Inginerie Chimică în domeniul cristalizării industriale.

În ansamblu, lucrarea reprezintă o analiză critică a sistemelor de cristalizare din punctul de vedere al potențialului al performanțelor și al limitelor fiecărui sistem. Această analiză servește, în principal, la selecția tipului de cristalizor pentru fiecare proces particular în parte, sau cel puțin trasarea obiectivelor unor cercetări inițiale de laborator.

Lucrarea prezintă o sinteză utilă a cunoștințelor din ambele domenii și o corelare eficientă a teoriei cu experimentul de laborator, respectiv, cu practica exploatării și proiectării instalațiilor de cristalizare.

L. FILIPESCU

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluția producției și consumului mondial de sulf

Producția mondială de sulf sub toate formele a scăzut de la 53,844 mil. t. (din care 33,719 mil. t sulf elementar) în anul 1981, la 50,961 mil. t (din care 31,483 mil. t sulf elementar) în anul 1982, pentru a atinge în anul 1983 cel mai redus nivel (50,783 mil. t (din care 30,801 mil. t sulf elementar), după care anul 1984 a reprezentat în producția mondială de sulf un an de redresare, în care, după date preliminare, a fost depășit nivelul atins în anul 1981. De altfel, în anul 1984 a apărut și o tendință de creștere a prețurilor care a permis redeschiderea unor instalații de extracție prin procedeul Frash care au fost închise în 1983, ca urmare a nerentabilității lor, generate de consumurile mari de resurse energetice pe care le prezintă.

Evoluția prețurilor de export (în condiții f.o.b.) și a prețurilor de livrare în anii 1983 și 1984 este prezentată în tabelul 1 (în $/t).

Deși în perioada 1981—1983 producția mondială a marcat, atît pentru sulful total, cît și pentru cel elementar, o tendință de scădere, aceasta nu s-a datorat țărilor socialiste în care în aceeași perioadă producția de sulf, atît totală cît și cea de sulf elementar, a marcat o ușoară creștere. Astfel, producția de sulf sub toate formele, pe total țări socialiste, a crescut, de la 18,615 mil. t sulf în 1981, la 18,956 mil. t în 1983, iar cea de sulf elementar, de la 8,995 mil. t în 1981, la 9,022 mil. t în 1983.

Dintre statele capitaliste mari producătoare de sulf, cele în care s-au observat reduceri importante de producție în perioada 1981—1983 sînt S.U.A. de la 12,790 mil. t sulf total, la 10,618 mil. t sulf total) și Mexicul (de la 2,140 mil. t sulf total, la 1,579 mil. t sulf total). În țările vest-europene, reducerea producției de sulf în perioada amintită a fost de proporții mai mici (de la 7,728 mil. t sulf total, la 7,363 mil. t sulf total) iar în Asia, producția de sulf a crescut (de la 3,989 mil. t sulf total în 1981, la 4,440 mil. t sulf total în 1983), ca urmare a punerii în funcțiune a unor instalații de recuperare a sulfului din gaze naturale în țările Orientului, Mijlociu.

În ceea ce privește evoluția consumului de sulf sub toate formele, datele statistice publicate de compania British Sulphur se referă numai la țările nesocialiste. Consumul acestora a scăzut de la 37,1 mil. t sulf total în 1981, la 33,9 t în 1982, pentru a se redresa parțial la 35,5 mil. t în 1983. Pentru anul 1984, conform datelor preliminare, consumul a crescut la nivelul celui realizat în 1981.

În ceea ce privește producția mondială de acid sulfuric, aceasta a scăzut de la 139,316 mil. t în 1981, la 130,554 mil. t în 1982, pentru a se redresa parțial în 1983 (136,682 mil. t).

Această scădere a producției mondiale de acid sulfuric se datorește numai țărilor nesocialiste (de la 96,842 mil. t în 1981, la 93,005 mil. t în 1983), țările socialiste marcînd în aceeași perioadă o ușoară creștere a producției (de la 42,474 mil. t în 1981, la 43,677 mil. t în 1983).

Țările ce au prezentat cele mai mari reduceri ale producției de acid sulfuric au fost S.U.A. (de la 36,681 mil. t în 1981, la 30,948 mil. t în 1983), precum și țările vest-europene și Canada.

În schimb, în Maroc, India, Mexic și Brazilia, s-au înregistrat creșteri relativ importante de producție. După datele preliminare, în anul 1984 și producția mondială de acid sulfuric se va redresa, depășind nivelul atins în anul 1981.

În ceea ce privește exportul mondial de sulf elementar, acesta este dominat, în principal, de cinci țări producătoare, la care evoluția exportului în anii 1981—1983 a fost următoarea, în mii t sulf:

	1981	1982	1983
Canada	7 137	6 079	5 666
Polonia	3 817	3 974	4 036
S.U.A.	1 392	994	966
Mexic	1 194	953	945
Franța	952	678	689

Din examinarea tabelului rezultă că singura țară care a depășit în 1983 volumul exportului atins în anul 1981 este R. P. Polonă. Toate celelalte țări mari exportatoare de sulf elementar și-au redus sensibil volumul exportului. Acest fenomen determinat, în principal, de efectele crizei economiei mondiale a început să se redreseze în anul 1984, cînd, odată cu creșterea prețurilor sulfului elementar, a început să crească și producția acestuia. Oricum, în perspectivă, producția de sulf elementar preparat din hidrogenul sulfurat existent în unele zăcăminte de gaze naturale (care nu poate să nu fie extras întrucît, în caz contrar, acestea ar deveni inutilizabile), va deveni un concurent serios, atît din punctul de vedere al costurilor cît și al volumului producției pentru sulful elementar extras prin procedeele convenționale din zăcămintele de sulf nativ.

Sulphur 173/1984.

M.L.

Tabelul 1

Țara exportatoare	Semestrul al II-lea, 1983	Semestrul I, 1984	Semestrul al II-lea, 1984	Condiția de livrare
Canada	83—86	85—87	105—115	f.o.b. Vancouver
R. P. Polonă	100—105	100—105	118—125	f.o.b. Gdansk
S.U.A.	85—95	85—95	105—110	f.o.b. U.S. Gulf
Orientul Mijlociu	93—96	94—98	116—125	f.o.b. Gulf
Porturi de livrare				
Porturi nord-vest-europene, lichid	122—125	123—126	132—135	ex. terminal
Porturi nord-vest-europene, solid	97—103	101—108	115—125	c&f
Porturi mediteraneene, solid	100—115	102—117	125—133	c&f
Asia de Sud-Est	102—110	104—112	126—133	c&f
America Latină	97—103	100—105	130—135	

Evoluția producției și consumului mondial de cauciuc

Consumul mondial de cauciuc al anului 1984 este estimat de Grupul Internațional de Studii în domeniul Cauciucului (IRSG) la 12,67 mil. t, ceea ce reprezintă o creștere de 455 000 t față de anul 1983. Conform previziunilor aceluiași grup, în anul 1985 consumul mondial de cauciuc natural și sintetic va atinge 13 mil. t.

În anul 1983, consumul mondial de cauciuc a crescut, în comparație cu anul 1982, cu 5,3%, din care indicele de creștere al consumului de cauciuc sintetic a fost de 3,8%, iar cel al consumului de cauciuc natural, de 8,6%. Indicele de creștere mai mare al consumului de cauciuc natural, în comparație cu cel sintetic, se datorește, în principal, creșterii continue a producției de anvelope radiale, care consumă mai mult cauciuc natural decît anvelopele convenționale.

Același grup apreciază că producția mondială de cauciuc de toate tipurile a crescut, de la 12,3 mil. t în 1983 la 12,8 mil. t în 1984, urmînd ca în acest an să depășească 13 mil. t. Cu toate aceste creșteri atît de producție cît și de consum, consumul mondial de cauciuc sintetic nu l-a atins pe cel realizat în anul 1979 diferența fiind de circa un milion t.

ECN 1138/84

M.L.

Unele aspecte conjuncturale în industria chimică vest-europeană

Compania de engineering vest-germană Lurgi a anunțat noi măsuri de raționalizare, ca urmare a reducerii activității în anul 1983—1984 care, conform afirmațiilor conducerii acestei companii, sînt similare din punctul de vedere al dificultăților financiare anului 1982—1983. Astfel, în anul 1982—1983, volumul noilor comenzi ale companiei a atins 1,2 mrd. mărci față de 2,7 mrd. mărci în anul 1981—1982, iar în anul 1983—1984 se mențin la același nivel. Ca urmare, în afara reducerilor de personal, care au afectat în prima etapă 310 salariați, apare necesară o nouă reducere de 300—500 de posturi și comasarea celor patru mari companii într-o singură firmă.

Compania franceză de engineering Technip a anunțat, încă din al doilea semestru al anului trecut, că intenționează să-și reducă personalul, cu aproape 30%. Această companie care tutelează companiile: IFP (Institutul Francez de Petrol), Elf Aquitaine și Total a comunicat organizațiilor sindicale că intenționează să reducă personalul cu 760 posturi dintr-un total de 2 753. În anul 1982, compania Technip a înregistrat pierderi de 40 mil. franci, iar în anul 1983 de 182 mil. franci. Întrucît nivelul pierderilor a crescut în anul 1984, a apărut necesară o raționalizare a activității acesteia.

Reduceri ale activității și acțiuni de raționalizare au fost întreprinse și în alte subramuri ale industriei chimice vest-europene. Astfel, scăderea prețurilor și reducerea cererilor de polietilenă de joasă densitate a determinat în vara trecută pe mulți producători vest-europeni să opreasca temporar instalațiile. În această situație, numai în Belgia patru companii au oprit instalațiile pe o perioadă de cîteva luni, făcînd în acest timp revizia și sperînd ca, ulterior, atît cererile cît și prețurile polietilenei de joasă densitate să crească. În aceeași situație s-a aflat și compania olandeză DSM, care a închis pe perioada de vară unitățile respective, sperînd într-o redresare ulterioară.

În Italia, compania Enichem a închis în lunile iulie și august instalațiile de polietilenă de joasă densitate precum, și cele de policlorură de vinil, programîndu-și revizia instalațiilor în această perioadă. Reducerea producției în această perioadă este estimată la minimum 20%.

Compania multinațională Dow Chemical a închis instalația de polietilenă de joasă densitate din Spania, de la Tarragona, și cea din Belgia.

Comisia Pieței Comune de la Bruxelles a aprobat programul de reducere a producției de fibre sintetice de către 10 mari companii vest-europene cu 354 000 t/an, respectiv, cu 18% din capacitatea actuală de producție, pînă la 31 decembrie 1985. Cele 10 mari companii semnatare sînt următoarele: Snia Fibre, Anicfibre și Montedison din Italia, Bayer, Enka și Hoechst din R. F. Germania, Enka din Olanda, Rhône-Poulenc din Franța și ICI și Courtanlds din Anglia. Acest program, cunoscut și sub numele de Davignon 2, este al doilea program de reducere a producției de fibre în țările vest-europene, după primul, care a dus, în anul 1978, la reducerea producției cu 400 000 t/an.

Întrucît în ultimii doi ani s-au operat reduceri importante de producție în domeniul fibrelor poliamidice, în prezent, principalele reduceri de producție se efectuează la fibrele poliesterice și poliacrilnitrilice. Specialiștii apreciază, totuși, că aceste reduceri au un caracter temporar și că odată cu creșterea consumului general de fibre sintetice o parte din capacitățile închise vor fi repuse în funcțiune.

ECN 1137, 1138/1984

M.L.

Evoluția producției mondiale de roci fosfatice

Conform unui studiu publicat în revista de specialitate Phosphorus & Potassium cu privire la evoluția capacităților de producție și a consumului mondial de roci fosfatice de-a lungul actualului deceniu, rezultă că atît cerințele de fosfați cît și capacitățile de producție sînt într-o continuă creștere, capacitățile de producție menținînd față de consum, în întregul deceniu, un excedent practic constant, de circa 40 mil. t/an. Astfel, dacă în anul 1982/83 omenirea dispunea de o capacitate totală de extracție a rocilor fosfatice de 170 mil. t, producția de roci fosfatice nu a depășit 130 mil. t. Pentru anul 1989/90, se întrevede realizarea unei capacități totale mondiale de circa 220 mil. t și un consum total de 180 mil. t.

Pe ani calendaristici, evoluția producției mondiale de fosfați a fost următoarea: în anul 1983, producția de roci fosfatice a crescut cu 10,3% în comparație cu anul 1982, atingînd 134,5 mil. t. Această producție este mai mică de circa 4,5 mil. t decît cea atinsă în anul 1981.

Dacă se analizează evoluția producției de roci fosfatice în anii 1981—83, pe zone geografice, se constată ca în acest interval ea a stagnat în țările din vestul Europei, a crescut în Uniunea Sovietică și a scăzut sensibil în S.U.A. (de la 53 624 mii t în anul 1981, la 37 414 mii t în 1982 și, respectiv, 42 573 mii t în 1983). Creșteri de producție mai mari apar și în Asia (în mod special în R. P. Chineză) de la 10 862 mii t în 1981, la 11 728 mii t în 1982 și, respetiv, 12 830 mii t în 1983. Toate creșterile înregistrate, în mod deosebit în țările socialiste, nu au compensat scăderile de producție din S.U.A. așa încît producția mondială de roci fosfatice a anului 1983 nu a atins nivelul producției din anul 1981.

Exportul mondial de roci fosfatice a atins, în anul 1983, 46,9 mil. t, marcînd o creștere de 8% față de anul 1982 și de 2,6% față de anul 1981.

Ponderea exportului în producție mondială de roci fosfatice a fost de 34,9% în anul 1983, față de 35,6% în 1982 și, respectiv, 32,9% în anul 1981.

Primul loc printre țările exportatoare de roci fosfatice este ocupat de Maroc, cu 14 653 mii t în anul 1983 (față de 13 977 mii t în 1982 și 15 635 mii t în 1981). S.U.A. ocupă locul al doilea, cu 12 192 mii t în 1983 (față de 9 727 mii t în 1982 și, respectiv, 10 547 mii t în 1981) iar locul al treilea, Uniunea Sovietică, cu 4 899 mii t în 1983 (față de 5 318 mii t în 1982 și, respectiv, 5 020 mii t în 1981). Locurile următoare sînt ocupate de Iordania (3 688 mii t în 1983), Togo (2 008 mii t în 1983), Israel (1 950 mii t în 1983), Senegal (1 271 mii t), Tunisia (1208 mii t în 1983), Siria (1 011 mii t în 1983), Algeria și Egipt.

În ceea ce privește exportul de îngrășăminte fosfatice, atît pe plan mondial cît și pe zone geografice, acesta este înregistrat în publicațiile de specialitate pe ani agricoli. Exportul mondial de îngrășăminte fosfatice, exprimat în mii t P_2O_5, a atins în anul 1982/83 6 337 mii t, marcînd o creștere de 14,1% față de anul 1981/82, dar situîndu-se sub nivelul realizat în anul 1980/81.

În intervalul analizat, pe zone geografice, cele mai mari reduceri de export au avut loc în America de Nord (de la 3 442 mii t P_2O_5 în 1980/81, la 2 769 mii t P_2O_5 în 1982/83). Această scădere a fost parţial compensată de creşterea exportului ţărilor vest-europene şi a celor din răsăritul Europei, precum şi a ţărilor africane.

Importul de îngrăşăminte fosfatice a scăzut în perioada analizată în ţările vest-europene, în America de Nord şi în cea de Sud şi a crescut uşor în Asia şi Oceania.

În ceea ce priveşte volumul exportului de îngrăşăminte fosfatice, primul loc îl ocupă S.U.A. (2 665 mii t P_2O_5 în 1982/83, faţă de 3 189 mii t P_2O_5 în 1980/81) urmată de Belgia (517 mii t P_2O_5), Tunisia (425 mii t P_2O_5) şi Olanda (337 mii t P_2O_5).

Exportul mondial de îngrăşăminte potasice a prezentat în anul 1982/83 un uşor declin (— 1,1%) faţă de anul 1981/82 şi — 11,5% faţă de 1980/81, atingînd 51,3 mil. t K_2O.

Phosph. & Potas. 132/1984

M.L.

• tehnico-ştiinţifice

Utilizarea ghipsului rezidual obţinut la fabricarea acidului fosforic

La fabricarea acidului fosforic pe cale umedă se obţine, ca produs secundar, fosfoghipsul, care în ultimul timp a făcut obiectul unor cercetări speciale pentru utilizarea lui.

Astfel, Societatea Kemira Oy din Finlanda a pus la punct un procedeu care utilizează fosfoghipsul pentru obţinerea unui pigment folosit în industria hîrtiei. Pe baza acestui procedeu, la Siilinjarvi, s-a construit o instalaţie pentru producerea pigmentului.

De asemenea, Societatea Cd F Chimie AZF din Franţa a făcut cercetări în acest domeniu şi în prezent a început să utilizeze fosfoghipsul pentru obţinerea unei umpluturi pentru hîrtie. Hîrtia obţinută cu această umplutură are proprietăţi fizice la fel de bune ca cea care utilizează umpluturi convenţionale.

De asemenea, se menţionează că preţul de cost al acestei umpluturi este mai scăzut decît cel al umpluturii convenţionale. Procedeul pentru convertirea fosfoghipsului într-o umplutură este descris în brevetul S.U.A. nr. 4344925, din 17 august 1982, şi constă în creşterea gradului de alb al produsului secundar. Aceasta se obţine prin purificare fizică şi albire cu ozon; de asemenea este necesară şi o oarecare măcinare. Toate fazele procedeului au loc în fază gazoasă, obţinîndu-se astfel produsul final în forma unui nămol, care conţine 50—60% solide.

Phosph. & Potas. nr. 133 sept.—oct. 1984, p. 36

L.B.

Producerea îngrăşămintelor pe bază de nitrofosfat utilizînd un reactor tubular

Avantajul principal al procedeului cu nitrofosfat, în comparaţie cu cel cu acid sulfuric, este că acidul azotic nu numai că converteşte fosfatul din roca fosfatică într-o formă solubilă, dar produce simultan îngrăşămîntul cu azot în formă finală. Reacţia generală este următoarea:

$$[Ca_3(PO_4)_2]_3 \cdot CaF_2 + 20HNO_3 \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons 6H_3PO_4 + 10Ca(NO_3)_2 + 2\,HF$$

Procedeele cu nitrofosfat diferă prin sistemul de tratare a azotatului de calciu care rezultă din acidulare şi pot fi împărţite în două categorii: în prima categorie intră acele procedee în care azotatul de calciu este separat prin mijloace fizice (apoi poate fi supus unui tratament chimic), iar în a doua intră procedeele care convertesc chimic azotatul de calciu în săruri stabile direct, prin introducerea unui al treilea material în soluţia de reacţie.

În această categorie intră acele procedee care introduc sulfat de amoniu sau acid sulfuric, pentru a converti azotatul de calciu în sulfat de calciu.

Procedeele care utilizează separarea fizică predomină.

De menţionat este procedeul Odda, în care azotatul de calciu este cristalizat prin răcire indirectă şi apoi separat prin filtrare. Cristalele sînt apoi tratate cu bioxid de carbon şi amoniac, într-un turn de carbonatare, unde are loc conversia în carbonat de calciu şi azotat de amoniu. Prin acest procedeu se obţin trei fluxuri de produse: azotatul de amoniu, carbonatul de calciu şi, după amonizarea filtratului acid, fosfat de amoniu. În procedeul pe bază de nitrofosfat, pus la punct de Societatea Omnia Fertilizer, roca fosfatică nemăcinată este continuu cîntărită în unul sau două rezervoare de reacţie aranjate în serie. Acidularea se realizează utilizînd un amestec de 66% acid azotic şi 48% P_2O_5 acid fosforic. Se adaugă un exces suficient de acid fosforic, pentru a preveni trecerea fosfatului într-o formă insolubilă. Conţinutul de fosfat solubil în apă al produsului poate fi ajustat prin modificarea conţinutului de acid fosforic al acidului amestecat, alimentat. Temperatura în vasul de atac este de aproximativ 80°C, iar timpul de reţinere este de 60 min, cînd 98% din rocă poate fi convertită. Nămolul de nitrofosfat din rezervorul de reacţie este pompat într-un reactor tubular special, unde reacţionează cu amoniac. Căldura de reacţie evaporă excesul de apă şi se obţine un fosfat de amoniu uscat. Iniţial, reactorul tubular a fost instalat într-un tambur de granulare convenţional. După experienţele efectuate, s-a hotărît să se descarce reactorul tubular într-o cameră de uscare cu pulverizare, obţinîndu-se un produs intermediar uscat, care este apoi alimentat într-o instalaţie de granulare.

Fumul de la rezervoarele de reacţie şi de la camera de pulverizare este trecut printr-un scruber, unde este spălat cu acid fosforic. Fumul ce trece prin scruber conţine mai puţin de 60 p.p.m. amoniac şi o cantitate scăzută de fluor. Nu rezultă efluenţi lichizi sau solizi prin acest procedeu, impurităţile din rocă sînt reţinute în produs şi lichidul de spălare este returnat la rezervorul de acidulare. Conversia totală a fosfatului din rocă în fosfat solubil în acid citric este de peste 96% şi randamentul total de P_2O_5 este de aproximativ 98,5%, cu cel puţin 76% P_2O_5 din produsul final într-o formă solubilă în apă. Randamentul azotului în acest procedeu este de 99%. Aceste rezultate depind de roca fosfatică utilizată, de raportul acid/rocă şi de cantitatea de acid fosforic introdusă. Acidul fosforic poate fi înlocuit complet sau parţial cu acid sulfuric, astfel încît să se obţină o gamă întreagă de combinaţii de amestecuri.

Produsul final este normal 16—24—0, deşi această analiză poate fi variată; se prezintă sub forma unei pulberi fine, cu un conţinut de umiditate de 5—9%. Deşi procedeul este relativ simplu, este necesar să fie foarte atent urmărit. Acidularea trebuie controlată exact, iar proiectarea vaselor de acidulare trebuie să se facă astfel încît să se asigure un contact adecvat între rocă şi acid şi să se obţină o consistenţă bună a nămolului. Proiectul final al reactorului tubular a fost rezultatul unor încercări multiple. O cameră de preamestecare înzestrată cu un stropitor de amoniac formează partea esenţială a acestui dispozitiv. Este important să se menţină o viteză relativ mare în reactorul tubular şi presiunea să fie cuprinsă între 6 şi 7 bari. Avantajul economic al acestui procedeu constă în faptul că, utilizînd acid azotic pentru descompunerea rocii fosfatice, azotul rămîne în produs şi poate fi valorificat, pe cînd prin tratarea rocii cu acid sulfuric, deşi sulful poate fi socotit un îngrăşămînt, el nu rămîne în produsul obţinut.

Phosph. & Potas. nr. 133, sept.-oct. 1984, p. 31

L.B.

Compactarea, o nouă tehnologie de granulare a îngrășămintelor chimice

Deși îngrășămintele lichide livrate sub formă de suspensii și de soluții au devenit în ultimii ani tot mai larg utilizate, ponderea cea mai mare în consumul mondial de îngrășăminte chimice o dețin îngrășămintele solide granulate, datorită avantajelor majore pe care le prezintă acestea, atît în depozitare și transport, cît și în distribuție și aplicație.

În prezent, există patru grupe de procedee de granulare folosite în industria îngrășămintelor chimice, și anume:

— granularea pulberilor solide uscate, prin umectare cu apă sau aburi, care face ca reacțiile chimice ce au loc în timpul amestecării să fie esențiale pentru proces;

— granularea pulberilor solide uscate, prin umectare cu apă sau aburi și adaos de materiale care reacționează chimic, desfășurarea reacției fiind esențială pentru proces;

— granularea din șlam, în care materialele supuse granulării se formează pe loc, prin reacții chimice;

— granularea din topitură, în care granulele sînt formate prin răcirea topiturii fierbinți.

În afara acestora, în ultimii doi ani s-a mai extins în industria îngrășămintelor chimice o tehnologie de granulare, denumită (după prima ei fază) compactare și care este o granulare uscată, în care materialele sînt aglomerate numai prin presiune. Această granulare implică două faze, și anume, presarea și apoi măcinarea produselor presate la mărimea dorită. De fapt, această tehnologie nu este nouă decît în industria de îngrășăminte. Ea este larg utilizată de mulți ani la fabricarea de tablete și de brichete în industria cărbunelui, în siderurgie, în industria de medicamente și în industria alimentară. În industria de îngrășăminte, compactarea este relativ nouă, fiind aplicată industrial pe scară relativ redusă la granularea îngrășămintelor potasice abia din anii '60. Studii mai recente au demonstrat însă că procedeul prezintă un interes deosebit la compactarea unei game foarte largi de îngrășăminte chimice cu unul sau mai multe elemente nutritive, întrucît el poate înlocui procedeul de granulare prin umectare, care implică consumuri specifice energetice mai mari pentru uscare sau răcire decît cele necesare compactării. Printre alte avantaje suplimentare ce se atribuie compactării, figurează și faptul că, fiind un procedeu uscat, nu ridică problema evacuării unor efluenți, poate fi folosit la granularea unor produse termosensibile și microelementele nutritive pot fi introduse în masa de îngrășăminte cu ușurință.

Din experiența acumulată în instalațiile pilot și în cele industriale pînă în prezent, următoarele produse pot fi granulate prin compactare fără dificultăți: clorura de amoniu, sulfatul de amoniu, amestecul de sulfat de amoniu și diaciandiamidă, carbonatul de calciu, cianamida calcică, azotatul de calciu, fosfatul diamonic, gipsul, kiserita, varul, îngrășămintele complexe (NPK, NPKMg), îngrășămintele organominerale, minereurile fosfatice, clorura de potasiu în amestec cu substanțe micronutritive, sulfatul de potasiu, îngrășămintele cu solubilizare lentă, zgurile bazice, superfosfatul triplu, ureea și produsele ureo-formaldehidice.

Instalațiile de compactare cuprind, în principal, prese cu valțuri și mori. Prin trecerea prin presa cu valț, materialele se presează, formînd foi continue sau discontinue, care prin măcinare duc la obținerea granulelor de mărimea dorită. Din datele publicate, rezultă, de exemplu, că, în Canada, pentru obținerea a 15 t/oră sulfat de potasiu sau clorură de potasiu, se folosește o presă cu două valțuri cilindrice, avînd fiecare diametrul de 600 mm și lățimea de 145 mm.

Tendința de aglomerare a materialelor uscate sub presiune în cazul proceselor de compactare este generată de un mecanism complex (în care intervin forțele intermoleculare și forțele electrostatice) diferit de cel al aglomerării prin umectare și în care intervin fenomenele de tensiune superficială și forțele capilare. Dacă materialul supus compactării este sfărîmicios, în timpul trecerii prin presa cu valțuri materialul, după dezaerare, se macină parțial în pulberi fine, care umplu interspațiile dintre particulele mai mari, care fiind lipsite de contactul cu atmosfera formează cu pulberile înconjurătoare unele legături chimice. Dacă însă materialul supus compactării are o plasticitate ridicată, particulele se deformează în timpul presării, curgînd unele peste altele și legîndu-se între ele cu ajutorul unor forțe van der Waals.

În practică, se pare că în timpul compactării intervin amîndouă mecanismele menționate, întotdeauna unul din ele fiind predominant, în funcție de proprietățile intrinseci ale materialelor supuse granulării.

De obicei, presele cu valțuri folosite la compactare au două valțuri cilindrice orizontale, cu axele paralele cu un valț cu poziție fixă și cu al doilea valț cu distanțe variabile în raport cu primul, pentru a regla distanța dintre axele celor două valțuri în funcție de presiunea de presare optim necesară fiecărui material supus granulării. Uneori, valțurile au pe suprafața lor o serie de rizuri sau adînciturи (cînd se urmărește brichetarea materialelor).

Pentru obținerea din valțuri a unor foi compacte, trebuie asigurate condiții optime de presare, care depind de foarte mulți factori: natura materialului supus compactării, umiditatea materialului, mărimea, forma, plasticitatea, duritatea și temperatura materialului.

Forma și mărimea particulelor, de exemplu, influențează densitatea în grămadă a produsului, iar caracteristicile de curgere influențează limita maximă de umiditate care trebuie să fie, de regulă, cît mai redusă, dar nu zero. De obicei, materialele destinate granulării prin compactare trebuie să aibă o umiditate între 0,5 și 2%.

Alți factori care influențează randamentele de granulare sînt diametrul și viteza de rotație a valțurilor, raportul de compresie (raportul dintre densitatea finală a solzilor și densitatea în grămadă a pulberii destinate compactării), suprafața valțurilor (netede, cu rizuri, cu adînciturи etc.) distanța dintre valțuri etc. Presiunea necesară, la compactare, exprimată în t/cm de deschidere de valț, este următoarea:

clorură de potasiu	4—5
îngrășăminte NPK	3—8
îngrășăminte NPKuree	2—4
sulfat de amoniu	10
azotat de calciu	6
carbonat de calciu	20

Desigur, această presiune variază și în funcție de diametrul valțurilor, după cum variază și grosimea plăcilor compactate rezultate. De obicei, grosimea plăcilor variază între 0,01 și 0,3% din diametrul valțurilor, iar viteza circulării valțurilor nu depășește 1,2 m/s.

Plăcile compactate rezultate din presele cu valțuri, sau solzii rezultați, sînt în continuare măcinate la mărimea dorită și apoi sortate, sorturile mai mici fiind reciclate, raportul dintre produsul finit și cel reciclat variind, în general, între 1 și 2.

Presele cu valțuri sînt realizate, în prezent, într-un mare număr de variante constructive, majoritatea variantelor avînd axele valțurilor așezate pe plan orizontal iar alimentarea cu ajutorul unui transportor melcat, care are și rolul de compactor. S-au realizat, de asemenea, prese cu valțuri așezate cu axele în plan vertical, alimentarea acestora făcîndu-se cu ajutorul unui transportor melcat orizontal. În funcție de necesități, unele prese au fost echipate cu dispozitive de încălzire sau de răcire a valțurilor. Toate presele cu valțuri sînt prevăzute la partea inferioară cu dispozitive de sfărîmare a plăcilor sau a solzilor rezultați din presare, care sînt, de fapt, niște valțuri cu rizuri.

În unele cazuri, produsele rezultate de la presele cu valț au o formă și o mărime corespunzătoare utilizării lor în condiții optime. În alte cazuri, ele trebuie măcinate, în continuare, în mori cu ciocane sau mori cu impact.

Pentru alegerea compactării ca procedeu de granulare trebuie făcute experiențe prealabile pentru fiecare produs nou sau amestec nou de produse.

De fapt, trebuie studiate două probleme distincte, în care extrapolarea unor date de la alte produse similare este foarte riscantă și anume: compactibilitatea materialelor (stabilindu-se condițiile optime de compactare și un consum energetic minim) precum și proprietățile fizico-mecanice ale solzilor sau ale granulelor obținute. De asemenea, trebuie studiat și determinat raportul optim de reciclare și condițiile de compactare în proces

continuu, întrucît, dacă în timpul procesului de compactare materialul se încălzeşte şi el este termosensibil, trebuie determinate condiţiile optime de lucru şi introdusă, eventual, o răcire a valţurilor în timpul compactării.
De asemenea, trebuie determinate profilul optim al valţurilor, viteza de rotaţie şi presiunea de compactare, necesitatea măcinării şi sortării produsului rezultat de la presa cu valţuri, tendinţele de aglomerare a granulelor rezultate şi necesitatea adaosului unor agenţi antiaglomeranţi.
Pentru determinarea durităţii granulelor rezultate, datorită formelor lor neregulate, se recomandă folosirea unui test de abraziune într-o moară cu bile. Întrucît metoda de granulare prin compactare a început să fie utilizată pe scară tot mai largă în industria sărurilor de potasiu, unde nu s-a stabilit încă o metodă standard pentru determinarea rezistenţei granulelor, Centrul Internaţional de Dezvoltare a Îngrăşămintelor (IFDC) a propus ca metodă standard pentru determinarea calităţii produselor granulate prin compactare tot un test de abraziune, într-o moară cu bile.

Phosph & Potas. 131/1984

M.L.

Realizări şi perspective în biotehnologie

Această nouă subramură industrială a cunoscut în ultimii ani cea mai rapidă dinamică dezvoltare, neîntîlnită în actuala conjunctură mondială la nici o altă ramură industrială, nivelul la care se investesc capitalurile în acest domeniu depăşind cele mai optimiste prevederi. Numai în S.U.A., de exemplu, în ultimii doi-trei ani s-au înfiinţat aproape 300 de noi întreprinderi care produc, prin procedee biotehnologice, medicamente, substanţe de testare, enzime şi chimicale fine. Pe măsură ce tehnologiile folosite se vor perfecţiona şi definitiva, aceste sute de întreprinderi se vor comasa în numai cîteva zeci de întreprinderi, ce vor produce pe scară largă, la costuri sensibil reduse, produse noi, prin procedee biotehnologice. De aceea, o trecere în revistă a recentelor realizări şi preocupări ale principalelor companii de specialitate apare interesantă. Astfel, una din numeroasele companii producătoare se preocupă în prezent de lansarea pe piaţă a unor produse obţinute prin „procedee biotehnologice de a doua generaţie", înţelegînd prin acestea produse obţinute cu ajutorul unei sinteze de gene sau prin hibridizare, în locul tehnicilor cu anticorpi monoclonali, devenite de pe acum tehnici convenţionale. În obţinerea unor chimicale fine, tehnologiile de a doua generaţie folosesc în locul unei singure gene un mănunchi de gene. În acest sens, compania Amgen a reuşit printr-o sinteză complexă de gene să obţină mai multe variante de alfa-interferon, din care una cu un potenţial antiviral de 20 de ori mai mare decît oricare interferon natural cunoscut. Produsul se obţine cu ajutorul unei culturi de *Esterichia coli* modificat genetic, cu randamente foarte bune. El este stabil şi a demonstrat în laborator un efect anticanceros net la hamsteri. În cursul acestui an, este experimentat şi clinic. O altă variantă de alfa-interferon, de asemenea în curs de experimentare, se preconizează a fi utilizată ca vaccin împotriva virusului hepatitei B, trecerea în producţie a acestor produse reprezentînd valoric o producţie de minimum 500 mil. $ anual.
Un alt produs realizat de aceeaşi companie, încă de acum doi ani, este eritropoietina (E 80), un hormon existent în globulele roşii din sînge care s-a dovedit foarte activ în tratarea unor boli cronice ale rinichilor şi în unele forme de anemie. În paralel cu cercetările şi obţinerea unor medicamente noi de uz uman de tipul celor menţionate, aceeaşi companie a manifestat preocupări şi pentru obţinerea unor produse de uz veterinar. Astfel în prezent, se fac toate testele necesare trecerii la producţia industrială a unui hormon de creştere pentru găini, şi în colaborare cu compania Upjohn, şi pentru hormonul de creştere a bovinelor (bGH), pentru ambele produse tehnologiile fiind bine puse la punct. O altă grupă de produse pentru care tehnologia se află în curs de definitivare de către compania Amgen iar industrializarea urmează a fi făcută de compania Abbot este cea a produselor de diagnostic.
Pe linia chimicalelor fine, compania a realizat prin biosinteză coloranţi textili de tip indigo, precum şi numeroşi biopolimeri. O altă companie similară, Biogen, lansează în acest an pe piaţă alfa-interferon pentru tratamentul unor forme de cancer, iar în fază experimentală se află beta-interferonul şi eritropoietina. În ceea ce priveşte gama-interferonul, acesta a fost realizat şi experimentat în anumite forme de cancer în cinci ţări. Compania Biogen dispune de clinici proprii în S.U.A. şi în Europa, pentru experimentarea noilor medicamente. De asemenea, a intrat în fază experimentală şi interleucina 2 (IL-2).
În ceea ce priveşte hormonii de creştere de uz veterinar compania Biogen a realizat şi experimentat hormonii de creştere pentru bovine, porcine şi ovine, iar rezultatele obţinute permit să se aprecieze că o producţie industrială va fi realizată pe scară largă la sfîrşitul anului 1987. De asemenea, compania a realizat tehnologia pentru vaccinul împotriva hepatitei cu virus B, pe care a concensionat-o atît unei companii europene, cît şi unei companii japoneze. Cu rezultate satisfăcătoare se desfăşoară şi cercetările pentru obţinerea prin mutaţii genetice a unui vaccin împotriva malariei. Pentru combaterea necrozei ţesuturilor, această companie a pus la punct, la un laborator al său din Belgia, un factor care se pare că este un amestec de interferon şi interleucină 2. În colaborare cu compania japoneză Shionogi, precum şi cu o companie vest-europeană, compania Biogen lucrează la punerea la punct a unui nou procedeu pentru obţinerea vitaminei C, precum şi a unui antibiotic erbicid.
Pentru producerea şi în Europa a gama-interferonului şi a interleucinei 2, la Geneva s-au construit instalaţiile corespunzătoare, precum şi laboratoare auxiliare necesare cu o valoare totală de 8 mil. $ deşi pentru aceste două produse există şi alte două mari companii producătoare Genentech şi Cetus. Compania Biogen apreciază că toţi producătorii menţionaţi vor avea desfacerea asigurată, întrucît se consideră că produsele respective au indicaţii majore terapeutice. Astfel, se apreciază că gama interferonul este foarte activ în combaterea tumorilor solide care apar în S.U.A. anual în nu mai puţin de 500 000 de cazuri. De altfel, pe baza unei convenţii de colaborare cu R. P. Chineză, în această ţară se experimentează utilizarea gama-interferonului pentru tratarea cancerelor hepatice şi stomacale.
Compania Bio-Response s-a specializat în producţia de anticorpi monoclonali printr-o tehnologie mult mai eficientă decît cele convenţionale, folosind limfa de bovine, iar compania Biotechnical International (BTI) s-a specializat în efectuarea de mutaţii genetice în special la *Esterichia coli*, *Baccilus subtilis* şi numeroase microorganisme din specia streptomyces pentru obţinerea unor specii de micro organisme care să fixeze azotul la cereale. De asemenea aceeaşi companie, prin efectuarea a două mutaţii genetice la *Esterichia coli* a reuşit să obţină fenilalaminăprin biosinteză la un cost de 4—5 ori mai mic decît prin procedeele convenţionale. Cu ajutorul aceleaşi tehnologii se pot obţine şi triptofanul şi treonina iar, în perspectivă, vitamina E şi dopa. Tot prin modificări genetice la *Baccilus sublilis* s-a obţinut alfa-amilază, utilizată în industria amidonului, precum şi renină, folosită în industria brînzeturilor. Cu ajutorul unor tulpini din specia streptomyces, modificate genetic, s-au realizat primele pesticide biodegradabile, cu perspective foarte largi în agricultură. Compania BTI se preocupă şi experimentează şi obţinerea de adaosuri furajere din culturi de *Baccilus sublilis* modificat genetic precum şi obţinerea unor noi sorturi de drojdie de bere de mare activitate biologică, care să permită obţinerea alcoolului etilic la costuri foarte reduse. În cadrul activităţii de cercetare, se preocupă de îmbunătăţirea calităţii tomatelor şi de obţinerea unor specii de soia, rezistente la atrazină. O filială engleză a acestei companii a reuşit să izoleze microorganismele care degradează erbicidele clorurate, precum şi noi microorganisme manipulate genetic, foarte active în procesele de epurare a apelor reziduale, precum şi în obţinerea metanului (biogazului).
Compania Cell Products, care a pus la punct în ultimii ani numeroase noi tehnici de separare cu ajutorul membranelor şi a cromatoprofiei, a preluat o veche fabrică de antibiotice a companiei

Squibb și a adaptat-o la producția de fenilalamină. Experiența acestei companii în tehnologia de fermentație îi permite să realizeze instalații industriale atît de flexibile încît să producă simultan 7—10 produse.

De asemenea, această companie are realizări interesante în microcataliză și în microbiologie. Ea deține numeroase procedee industriale de fermentație continuă pentru obținerea enzimelor, a antibioticelor, a aminoacizilor și a unor vitamine. Compania Cetus, specializată în producția de interferon, interleucină 2 și imunotoxine anticanceroase, a realizat recent un vaccin pentru prevenirea diareei la purceii de lapte, precum și betainterferon-4 de uz uman, iar compania Chiron produce un vaccin pur pentru prevenirea hepatitei cu virus B în condiții mai avantajoase decît Heptavex-B al companiei Merck, care le-a comercializat încă din 1982. Prin modificări genetice, această companie a reușit să obțină din celulele de drojdie secreții de proteine foarte valoroase, în proces continuu, precum și insulină umană și alți hormoni umani prin culturi de microorganisme. Această companie colaborează cu firmele daneze specializate în domeniul insulinei, precum și cu Universitatea din Liege pentru prepararea de vaccinuri destinate prevenirii unor diarei la bovine.

Compania Cytotech, specializată în producție prin procedee biotehnologice a unor medicamente antiinfecțioase și a unor produse de diagnoză pentru cancer, produce pe scară largă citomegalovirusul (CMV), celule umane T ale virusului leucemiei (HTLV), virus Epstein — Barr (EBB), iar compania Damon Biotech, specializată în tehnica încapsulării, a realizat capsule cu mărimi de la cîțiva microni pînă la cîțiva milimetri în care a încorporat hibridomi pentru obținerea anticorpilor monoclonali. Prin această tehnologie, cu un singur fermentator de 100 l se pot produce anual 10—20 kg de anticorpi monoclonali.

Procedeul de încapsulare Eucapcel pus la punct de această companie se prevede a fi utilizat și în industria de medicamente pentru tratarea anumitor forme de cancer și anumite forme de diabet insulinodependente. Pentru anumite forme de cancer mai particulare, compania Damon colaborează cu Institutul Național de cancer din S.U.A. Astfel, pentru limfomul B al celulei, un cancer al sistemului imunologic care distruge în S.U.A. 20 000 de oameni anual și care se caracterizează prin prezența unui marker antigen de un tip particular, se prepară anticorpi proiectați special pentru ei, care imobilizează sau distrug celula canceroasă. Acești anticorpi au o construcție specială pentru 15—20 de pacienți.

Încapsularea de celule producătoare de insulină și administrarea acestora sub formă injectabilă a fost testată pe animale, unde s-a constatat că acestea își mențin activitatea aproape un an.

Alte produse biologice ce se preconizează a fi încapsulate sînt interferonul, hormonii de creștere și alte produse biologic active, care pînă în prezent se administrează prin procedeele convenționale.

Compania Enzo-Biochem a pus la punct un procedeu original de diagnosticare a anumitor maladii virotice sau bacteriene prin hibridizarea DNA-ului, fără să se recurgă la izotopi radioactivi. Noul procedeu denumit Bio-Probe permite și detectarea unor eventuale defecte genetice ale fetusului prin analiza lichidului amniotic. O altă serie de maladii, ca anemiile, holera lui Huntington, fibroza cistică și altele pot fi recunoscute cu ajutorul procedeului Bio-Probe înainte de naștere. O altă aplicație interesantă a acestei metode este detectarea lipoproteinelor de densitate mare și mică, ce constituie indicatori pentru o predispoziție la maladii cardio-vasculare.

Compania Enzo a pus la punct produse biologic active și pentru diagnosticile necesare medicinii veterinare, care permit o testare ușoară și operativă în acest sector de activitate pentru multe maladii curente.

Printre produsele prevăzute a fi fabricate pe scară industrială largă de către compania Genentech, figurează hormoni ai glandei pituitare necesari tratării tulburărilor de creștere a copiilor precum și un activator de țesuturi (tPA) menit să vindece emboliile pulmonare și trombozele venoase, deosebit de important și în tratamentul maladiilor cardiovasculare. La acestea se mai adaugă și un vaccin pentru prevenirea tulburărilor respiratorii la bovine.

Compania Genetic Institute se preocupă de obținerea factorului VIII pentru coagularea sîngelui, a produselor de fibrinoliză a sîngelui (de exemplu, tPA), a regulatorilor de imunitate (de exemplu It 2), a factorului de creștere a vaselor, și a insecticidelor biologice, iar compania Genex este profilată pe producția pe cale biologică a aminoacizilor, enzimelor și vitaminelor. În ceea ce privește fenilalamina, compania apreciază că tehnologia pe care o deține îi va permite lansarea produsului pe piață la un preț de sub 11 $/kg. În domeniul enzimelor, cercetările sînt axate pe realizarea unor agenți de curățire enzimatice de uz casnic, precum și pe procedee enzimatice de epurare a apelor reziduale. Agenții de curățire realizați hidrolizează și părul uman, care constituie principala cauză de înfundare a rețelelor de canalizare menajere de diametre mici, și aceasta la costuri care rivalizează cu cele realizate prin spălarea rețelelor de soluții acide sau alcaline. Aminoacizii produși sînt destinați, în principal, ca adaosuri la furajarea animalelor și păsărilor.

Este interesant de semnalat faptul că întreaga producție de enzime a acestei companii, foarte diversificată de altfel, se realizează cu ajutorul unui singur microorganism căruia i s-au efectuat diferite mutații genetice. Pe linia obținerii vitaminelor prin procese de fermentație — compania Genex a pus la punct un procedeu îmbunătățit de fabricare a vitaminei B 12, care prezintă avantaje economice deosebite, în comparație cu procedeele convenționale utilizate pînă acum, iar, în prezent, efectuează cercetări susținute pentru punerea la punct a unor procedee eficiente de obținere prin fermentație a vitaminelor A, C și E. Întrucît toate aceste trei vitamine sînt antioxidante, compania studiază precursori mai stabili și procedee noi care să reducă la minimum degradările ce provin din oxidare. De asemenea compania se preocupă și de proteinele farmaceutice (interferon, interleucină 2, t P A și factori din sînge) efectuînd ample cercetări cu privire la structura acestora, în vederea descoperirii unor legități încă necunoscute privind ordinea în care se fixează aminoacizii. Specialiștii companiei apreciază că dacă aceste fenomene vor fi cunoscute, va deveni posibilă proiectarea enzimelor. Compania Hybritech, specializată în producția de anticorpi monoclonali, a pus la punct primele teste Tandem (cînd sînt necesari doi anticorpi pentru identificarea unui antigen) care sînt mult mai sensibile și mai precise decît metodele convenționale. În colaborare cu o companie japoneză, compania Hybritechna trece la producția de anticorpi monoclonali pentru tratamentul unor forme de limfom, unor leucemii, precum și a cancerelor de gît, colon, rect și prostată.

În Franța deși nu a avut loc în ultimii ani o dezvoltare atît de spectaculoasă a biotehnologiei ca în S.U.A., o analiză mai aprofundată duce la concluzia că în această ramură s-au obținut rezultate foarte importante, iar potențialul uman și tehnologic pentru realizări de mare amploare în perspectiva imediată există din plin. Un prim pas în această direcție ar fi măsurile luate anul trecut de Ministerul Agriculturii pentru reorganizarea cercetării, în vederea introducerii biotehnologiei în industria alimentară, iar un prim exemplu de realizări îl constituie compania Transgene, înființată în 1980, care în anul 1982 a realizat, prima în lume, clonarea gama-interferonului precum și producția glicoproteinei virusului rabiei cu ajutorul unor bacterii. Această companie se preocupă în prezent de clonarea factorului IX și a interleucinei-2 precum și de obținerea unui marker eficient pentru ingineria genetică.

Compania de medicamente Roussel-Uclaf (cea mai mare producătoare din lume de vitamina B 12) a realizat a treia generație de cefalosporine precum și un imunomodelator — Biostim, larg comercializat.

Institutul Pasteur, specializat în vaccinuri umane și seruri, și-a orientat activitatea de cercetare și producție spre culturi de țesuturi și noi tehnologii genetice producînd hormoni de creștere umani, vaccinuri pentru hepatita B, reactivi pentru diagnostice, anticorpi monoclonali și produse pentru teste imunoenzimatice.

Laboratoarele Choay se preocupă de obținerea unor produse biologice active din domeniul hemobiologic și al imunologiei, iar compania Rhône-Poulenc și-a extins cercetările în domeniul imunologiei și a reactivilor pentru diagnostice.

De importanţă sînt şi cercetările genetice ce se fac în domeniul băuturilor alcoolice, unde s-au realizat interesante culturi de ţesuturi de plante aromatice precum şi numeroase enzime. Centrele de cercetări ale companiei Roussel-Uclaf cercetează obţinerea unor noi aditivi pentru furajarea animalelor şi a păsărilor cu valoare nutritivă superioară iar compania Orsan, care produce anual 25 000 t lisină îşi extinde capacitatea la 40 000 t/an. Această companie produce şi acid glutamic.

Compania Rhône-Poulenc, care deţine cea mai mare capacitate de fermentaţie din Franţa şi a treia din lume (10 000 m^3) îşi dublează producţia de biopolimeri, iar compania Elf Aquitaine produce alginaţi şi scleroglucan (un produs similar gumei de xantan).

În Anglia în ultimii ani s-au semnalat de asemenea, rezultate interesante în domeniul biotehnologiei. Dezvoltările industriale nu au atins ritmul realizat în celelalte două ţări menţionate pînă acum. Astfel, compania Imperial Biotech, înfiinţată de Colegiul de Ştiinţă şi Tehnologie al Universităţii din Londra, a realizat un test enzimatic pentru detectarea penicilinelor din lapte pe care însă nu îl industrializează ci la cedat unei companii belgiene. Ea produce, în schimb, o gamă largă de enzime, biopolimeri, antibiotice şi proteine umane.

Compania IQ(Bio) produce o gamă largă de enzime pentru testări, fiind prima care a pus la punct o metodă de testare enzimatică a cancerului de prostată şi o metodă de testare a progesteronei în serul sanguin sau în lapte. Această companie a pus la punct software-ul pentru o serie de metode automate de diagnostic ce pot fi efectuate cu ajutorul calculatorului precum şi truse pentru efectuarea rapidă de către medici a unor teste pentru diagnosticarea unor maladii. Testele sînt enzimatice, cu un înalt grad de precizie şi nici unul nu durează mai mult de 30 min., ceea ce simplifică şi scurtează sensibil durata de stabilire a unui diagnostic şi de instituire a unui tratament. Compania britanică Celltech, una din cele mai mari companii biotehnologice din lume, produce cantităţi mari de anticorpi monoclonali şi a realizat recent calcitonina umană, hormonul uman de creştere şi un activator de ţesuturi generator de plasmă, a căror fabricaţie a fost cedată sub licenţă unor firme japoneze. Pe linie tehnologică propriu-zisă, realizează culturi de ţesuturi şi procese de fermentaţie continue, care permit ca în viitorul apropiat, cînd noile investiţii vor fi puse în funcţiune, această companie să se situeze printre cele mai mari din lume în producţia de anticorpi monoclonali.

Compania Celltech apreciază că hormonul de creştere uman, calcitonina umană şi activatorul de ţesuturi generator de plasmă pe care le produce au o serie de avantaje din punct de vedere clinic faţă de produsele similare fabricate de companiile nord-americane Genentech şi Amgen şi că producţia acestora va creşte spectaculos în viitorul apropiat aducînd companiei beneficii de 500 mil. $ minim.

Compania de medicamente Wellcome, care a început să se ocupe încă din anul 1959 de interferonul natural, şi-a extins producţia în domeniul medicamentelor antivirale şi anticanceroase. Ea produce în prezent alfa-interferon pentru tratamentul unor cancere laringeale şi îl testează şi în tratamentul hepatitei B. De asemenea, a realizat un amestec de 20 de alfa-interferoni deosebiţi, pe care îi testează în tratamentul herpesului, precum şi un anticorp ce constituie un antidot la otrăvirea cu digitală. Compania Wellconne cercetează şi produce şi o gamă largă de beta- şi gama-interferoni naturali, precum şi numeroase vaccinuri, printre care un vaccin antimalaric, un vaccin împotriva febrei galbene, vaccinuri antidifterice antitetanos, antipoliomelitic etc.

În realizarea vaccinurilor, compania foloseşte metode proprii de a înlocui vaccinurile convenţionale cu peptide sintetice. O altă companie de medicamente care şi-a extins sensibil producţia de produse de biosinteză este compania Searle, care a realizat, printre altele, prin fermentaţie, un hormon produs pe cale naturală de glandele salivare şi care are proprietăţi hemostatice. Acest produs este lansat pe piaţă sub numele de Urogastrone şi utilizat în tratamentul ulcerelor.

În separarea şi purificarea produselor de biosinteză, nu utilizează procedeele convenţionale folosite de celelalte companii ci o cromatografie în fază lichidă la presiuni ridicate. Compania se ocupă, de asemenea, de obţinerea unor interferoni modificaţi, care prezintă toxicităţi mult mai mici decît cei naturali.

Această prezentare succintă nu a putut reflecta marea diversitate a produselor realizate şi mai ales a posibilităţilor de perspectivă pe care le oferă biotehnologia, ea oferind doar o imagine a realizărilor şi tendinţelor de perspectivă.

ECN 1130/84

M.L.

Fibre de silice

Societatea ENKA a început extinderea instalaţiei-pilot pentru producerea fibrelor de silice rezistente la temperaturi înalte, care va utiliza procedeul de filare uscată.

Instalaţia va intra în producţie în acest an şi va ajunge să producă la întreaga capacitate de 1 000 t/an la o dată ulterioară. Fibrele rezistente la flacără conţin mai mult de 99,6% bioxid de siliciu. Utilizările principale vor fi în industriile de oţel, de prelucrare a metalelor, de automobile, aerospaţială etc. Utilizările includ, de asemenea, fibre, catalizatori şi materiale de izolare.

ECN 1150, oct. 1984, p. 21

L.B.

Derivate de acetonă ca aditivi pentru benzină

Societatea Enex a propus un proiect pentru utilizarea industrială a derivaţilor de acetonă ca aditivi pentru benzină. În acest scop se vor cerceta în special 2,2-dimetoxipropanul, precum şi alţi agenţi de amestecare cu benzina. În prima fază se va definitiva procedeul de fabricare şi se va stabili preţul de cost. Societatea Dow a produs deja 2,2-dimetoxipropanul la scară foarte mică şi, probabil, va dezvolta producerea la scară industrială. Principala utilizare a 2,2-dimetoxipropanului este ca un cosolvent cu metanolul în benzină. Pentru ca proiectul să devină viabil, este necesar ca derivatul de acetonă să reprezinte 3—4% din aditivii pentru benzină de pe piaţă. Aceasta va implica construirea unei instalaţii cu o capacitate de 130 000 t/an.

ECN nr. 1150, oct. 1980, p. 19.

L.B.

Desulfurarea gazelor reziduale

Un nou procedeu pentru recuperarea sulfului în forma lui cea mai dorită — ca element — a fost pus la punct de societatea Pittsburgh Environmental Systems Inc. din Pittsburgh şi nu costă mai mult decît procedeele obişnuite prin care sulful este evacuat sub forma unui produs rezidual. Procedeul „Sulf-X" este un procedeu de spălare cu lichid, în care gazul rezidual este contactat cu o soluţie apoasă care conţine un amestec de compuşi cu fier şi sulf. Bioxidul de sulf este absorbit în lichid, unde reacţionează pentru a forma compuşi insolubili, puţin sulfat de fier solubil şi urme de sulf elementar.

Soluţia de spălare este scoasă din absorber, lăsată să se depună (prin gravitate), apoi se filtrează şi se usucă.

Solidele sînt alimentate într-un calcinator, unde sînt reduse cu cocs sau cărbune, pentru a se obţine sulfură de fier şi sulf elementar, care este recuperat.

Cea mai mare parte a soluţiei obţinute după decantare este utilizată pentru răcirea solidelor calde care ies din calcinator. Restul este trimis într-un vas de cristalizare, unde este posibil să se recupereze sulfat de sodiu. Sulfatul de sodiu este apoi alimentat în calcinator, unde este convertit în sulfură de sodiu. În consecinţă, se poate regenera apoi sulfură de fier adiţională, dacă solidele calde care ies din calcinator sînt răcite cu soluţia de la decantare.

Deşi sistemul a fost testat numai la scară mică, o evaluare făcută de „Electric Power Research Institute" din S.U.A. a arătat că costul unui sistem Sulf-X, montat la o instalaţie de 500 MW, care arde cărbune cu un conţinut de sulf de 4% va fi similar cu cel al unui sistem de spălare cu carbonat de calciu.

Sulphur nr. 174, sept.—oct. 1984, p. 37.

L.B.

· cooperare-dezvoltare

Societatea Artificial and Synthetic Fibres Inc. (Sasa) îşi va extinde capacitatea de fabricare a fibrelor poliesterice prin construirea de către Societatea Chemtex a unei noi instalaţii de fire poliesterice, cu o capacitate de 18000 t/an, la Coteau — du — Lac, Canada. Societatea Chemtex va instala, de asemenea, noi echipamente care vor mări capacitatea de producere a polimerului la circa 55 000 t/an.

ECN nr. 1144, sept. 1984, p. 33.

L.B.

Societatea AKZO Chemie va începe construcţia unei noi instalaţii la Deventer — Olanda, pentru producerea unei noi familii de diizocianaţi, care va intra în funcţiune în anul 1986. Diizocianaţii vor fi daţi printr-un procedeu care nu utilizează fosgenul, pus la punct de laboratoarele AKZO. Produsele vor fi comercializate sub denumirea de Elate 160 (*p*-1,4-fenilen-diizocianat) şi Elate 166 (*trans*-1,4-ciclohexandiizocianat) şi vor fi utilizate pentru producerea elastomerilor poliuretanici de performanţă.

Uretanii bazaţi pe Elate pot fi astfel formulaţi încît să aibă o rezistenţă îmbunătăţită la temperaturi înalte, histerezis scăzut, rezistentă excelentă la rupere, abraziune şi mediu înconjurător.

ECN, nr. 1151, noiemb, 1984, p. 30

L.B.

În Suedia, Societatea Hoechst — Perstorp, singura producătoare de dispersii de etilenă — vinilacetat din Peninsula Scandinavică, a anunţat intenţia de a mări capacitatea sa de producţie la mai mult decît dublu. În prezent, instalaţia de la Perstorp produce între 11 000 şi 12 000 t/an.

Emulsiile de copolimeri şi terpolimeri pe bază de etilenă — vinilacetat se utilizează ca lianţi, în special, la vopsele, cleiuri textile şi în industria hîrtiei.

ECN nr. 1151, noiemb, 1984, p. 31.

L.B.

Societatea Dow Chemical a anunţat proiectul de a construi noi instalaţii pentru producerea unor substanţe chimice speciale. Astfel, va construi o instalaţie pentru producerea lacurilor epoxidice, care se vor utiliza în electronică şi pentru acoperiri şi care va intra în funcţiune în anul 1987. Două noi unităţi, a căror investiţie a fost estimată la 25 mil. dolari, vor intra în funcţiune în anul 1986. Una va produce Rovel, polimeri rezistenţi la impact, iar a doua va produce răşini ABS prin extrudere şi injecţie.

A patra instalaţie implică creşterea producţiei Methocel-ului — un ester de celuloză care se utilizează pentru modificarea caracteristicilor de curgere ale diferitelor produse, de la cosmetice la ipsosul pentru pulverizare. Această instalaţie va intra în producţie în acest an.

ECN nr. 1151, noiemb. 1984, p. 31

L.B.

Societatea Yamanouchi din Japonia va construi o instalaţie, al cărei cost a fost estimat la 25—30 mil. dolari, pentru producerea unui nou medicament antiulceros, denumit Famotidine, precum şi a altor produse. Instalaţia va intra în producţie în anul 1986 sau 1987.

ECN nr. 1150, oct. 1984, p. 30.

L.B.

În Franţa, Societatea Norsolor, va extinde capacitatea de producere a acidului acrilic de la Saint Avold, în regiunea Moselle, de la 60 000 la 90 000 t/an. Noua instalaţie va intra în funcţiune în acest an. O mare parte a extinderii va fi utilizată pentru producerea acidului acrilic glacial (foarte pur), care poate fi utilizat la polimerizarea vopselelor, în industria pielei etc. Instalaţia va utiliza procedeul de oxidare directă a propilenei aparţinînd Societăţii Nippon Shokubai.

ECN nr. 1150, oct. 1984, p. 31.

L.B.

Societatea Texasgulf, sucursala din S.U.A. a Societăţii Elf-Aguitaine din Franţa, a planificat să mărească cu 25% capacitatea de producţie a acidului fosforic de la instalaţia Lec Creek, Carolina de Nord. Astfel, instalaţia îşi va mări capacitatea cu 250 000 t/an P_2O_5 şi va ajunge la o capacitate de 1,25 mil. t/an P_2O_5.

ECN nr. 1150, oct. 1984, p. 31.

L.B.

Societatea FMC Corporation a anunţat intenţia de a extinde instalaţia de producere a peroxidului de hidrogen de la Bayport, Texas, de la 27 000 la 43 000 t/an. Cele 16 000 t/an vor asigura societăţii o mai mare flexibilitate pentru a face faţă cererii crescute de pe piaţa internă. Această extindere va mări capacitatea totală a societăţii în S.U.A. la 82 000 t/an. Peroxidul de hidrogen se utilizează, în special, în industria de hîrtie şi celuloză.

Extinderea instalaţiei se va face în două etape: în prima se vor adăuga 11 000 t/an, care vor intra în producţie în acest an, iar în a doua, se vor mai adăuga 4 500 t/an, care vor intra în funcţiune în anul 1986.

ECN nr. 1149, oct. 1984, p. 26.

L.B.

O nouă instalaţie de polipropilenă va fi construită în Spania, la complexul Tarragona, de către Societatea BASF. Instalaţia va avea o capacitate de producţie de 25 000 t/an şi va intra în funcţiune în anul 1987. Se va utiliza tehnologia în fază gazoasă şi catalizatori Himont de înaltă productivitate, pentru producerea polipropilenei. Complexul de la Tarragona produce deja unele materiale plastice care includ spume polistirenice (13 400 t/an), poliamidă 6 şi poliamidă 66 (4000 t/an) şi alte produse, cum sînt: butandiol, 2-etilhexanol, plastifianţi şi anhidridă ftalică.

ECN nr. 1148, oct. 1984, p. 30.

L.B

Societatea Kellogg va asigura serviciile de proiectare şi de tehnologie generală pentru o nouă instalaţie de fabricare a metil-*terţ*-butileterului (MTBE), care va fi instalată la Yorktown, Virginia. Se va utiliza noul procedeu MTBE Plus, care asigură o economie de energie. Noul procedeu diferă de procedeul original MTBE, deoarece nu necesită recuperarea metanolului. Distilarea şi reacţia au loc în acelaşi timp, întrucît catalizatorul este instalat în coloana de distilare.

ECN nr. 1148, oct. 1984, p. 31.

L.B.

Societatea Chemetics Internaţional a încheiat un contract în valoare de 22 mil. dolari cu societatea J.R. Simplot Company din Idaho, pentru construirea unei noi instalaţii de acid sulfuric, cu o capacitate de 2 000 t/zi, şi a unei noi instalaţii de recuperare a energiei. Aceasta din urmă va utiliza aburul la presiune înaltă obţinut ca produs secundar, pentru a produce 15 MW energie, într-un generator cu turbină, care va fi amplasat la complexul de îngrăşăminte Simplot din Pocatello, Idaho. Instalaţia de acid sulfuric va intra în funcţiune în acest an, iar cea de recuperare a energiei, în anul 1986.

ECN nr. 1148, oct. 1984, p. 31.

L.B.

din țările socialiste

U.R.S.S.

Conform prevederilor planului, producția de materiale plastice a Uniunii Sovietice a crescut în anul 1984 cu 11,8% depășind 4,9 mil. t, iar cea de fire și fibre chimice cu 5,8%, atingînd 1,4 mil. t. Pe ansamblul industriei chimice, conform prevederilor planului, producția acestei ramuri în anul 1984 a crescut cu 3,5% față de anul 1983, productivitatea muncii a crescut cu 3,7%, iar beneficiul cu 8%. Realizările obținute însă pe primul trimestru al anului 1984 sînt mai mari. Astfel, volumul total al producției industriei chimice a crescut cu 8% față de aceeași perioadă a anului 1983 și productivitatea muncii a crescut tot cu 8%. În industria de îngrășăminte, producția a crescut cu 8%, în cea a antidăunătorilor cu 6%, cea de materiale plastice și rășini sintetice cu 14%, cea de fire și fibre chimice cu 10%, cea de sodă caustică cu 7% și cea de acid sulfuric cu 2%. În aceeași perioadă, volumul extracției de gaze naturale a crescut cu 9% față de primul trimestru al anului 1983, atingînd 146 mrd. m^3. Volumul extracției de țiței a fost în aceeași perioadă de 153 mil. t.

R. P. Chineză

În R. P. Chineză, la Daching, se construiește o instalație pentru producția fibrelor polinitrilacrilice, cu o capacitate de producție de 150 t/zi.

Această uzină se construiește cu colaborarea unor firme japoneze specializate în fabricarea de fibre PNA, și anume, Mitsubitshi Asahi Chemical Industry și Japan Exlan, și prin punerea ei în funcțiune va asigura, împreună cu uzinele de fibre polimetilacrilice existente, necesarul intern, astfel să nu se mai recurgă la import.

R.S.F. Iugoslavia

În urma unui credit în valoare de 90 mil. $ acordat de Banca Mondială, producția de îngrășăminte chimice în anii 1984 și 1985 a crescut cu 15%. Ca efect al acestei dezvoltări va spori consumul intern de îngrășăminte și, ca urmare, producția agricolă. Sporul de producție agricolă ce se apreciază că se va obține ca efect al sporirii consumului de îngrășăminte este apreciat la 208 mil. $.

Exportul de îngrășăminte al Iugoslaviei a atins, în anul 1983, 604 000 t, marcînd o creștere de 23% față de 1982, în timp ce importurile au scăzut în anul 1983 cu 46%, atingînd 519 000 t. Producția de îngrășăminte azotoase a anului 1983 a depășit 1,5 mil. t, iar cea de îngrășăminte fosfatice, 832 000 t.

În anul 1984, majoritatea întreprinderilor producătoare de îngrășăminte chimice și-au depășit volumul producției planificate, sporul de producție fiind, în principal, destinat consumului intern. Uzina de îngrășăminte Basen Bor care dispune de o capacitate de producție de 132 000 t/an îngrășăminte NPK a fost supusă în cursul anului trecut unei operații de modernizare, prilej cu care capacitatea de producție a fost majorată cu 30%.

În Serbia, la Basilevgrad, s-a descoperit un zăcămînt de roci fosfatice cu o rezervă de circa 80 mil. t, care va acoperi necesarul intern pentru minimum 30 de ani, renunțîndu-se astfel complet la importul de roci fosfatice. În prezent, importul anual de roci fosfatice al Iugoslaviei este de circa 1 mil. t anual.

R. P. Ungară

În anul trecut, au fost puse în funcțiune noi capacități de producție în industria de îngrășăminte cu azot. Printre acestea, se numără o instalație de acid azotic cu o capacitate de producție anuală de 90 000 t/an, precum și o instalație de uree cu o capacitate de producție de 46 000 t/an N. Ca urmare a punerii în funcțiune a acestor noi capacități, exportul de îngrășăminte chimice al R. P. Ungare a sporit în 1984, atingînd 700 000 t.

Tot în 1984, s-a construit în R. P. Ungară o instalație pentru fabricarea de îngrășăminte lichide cu o capacitate de 100—110 t/h îngrășăminte complexe în suspensie și 30—35 t/h soluție de uree—azotat de amoniu. În cadrul acestei instalații, se vor folosi pentru fabricarea îngrășămintelor în suspensie amoniac, azotat de amoniu fosfat monoamonic, uree și clorură de potasiu. Întreaga producție este destinată consumului intern.

R. D. Germană

Producția de săruri de potasiu a R. D. Germane a atins 3,43 mil. t K_2O în anul 1983, marcînd o creștere de 6% față de realizările anului anterior. Exportul de săruri de potasiu a atins în anul 1983 2,85 mil. t K_2O, din care circa 46%, respectiv, 1,32 mil. t K_2O au fost importate de țările socialiste din răsăritul Europei. Dintre importatorii vest-europeni de săruri de potasiu, Anglia a ocupat în anul 1983 primul loc, cu 196 100 t K_2O.

La Rostok, s-a pus în funcțiune o nouă instalație de azotat de amoniu și de calciu a cărei producție destinată consumului intern va înlocui ureea, ce va deveni astfel disponibilă pentru export. În acest an, se preconizează ca exportul de uree să atingă 750 000 t.

R. P. Polonă

În cadrul Complexului de îngrășăminte chimice de la Police, se construiesc noi capacități de producție pentru fabricarea de îngrășăminte complexe (800 000 t/an) pentru amoniac (204 000 t/an N) și pentru uree (182 000 t/an N). Gazele naturale necesare acestei noi capacități, precum și rocile fosfatice vor fi importate din Uniunea Sovietică.

La Szecin, uzina de îngrășăminte fosfatice a produs, în anul 1983, 250 000 t superfosfat, precum și un lot experimental de 10 000 t superfosfat de magneziu, a cărui producție a fost extinsă în anul 1984.

Producția de îngrășăminte chimice a Poloniei a crescut în anul 1983 în comparație cu anul 1982, după cum urmează:

— producția de îngrășăminte azotoase, de la 1,3 mil. t N la 1,34 mil. t N;

— producția de îngrășăminte fosfatice, de la 0,870 mil.t P_2O_5, la 0,872 mil. t P_2O_5.

Consumul de îngrășăminte chimice al agriculturii poloneze a atins 3,2 mil. t în anul 1983, ceea ce reprezintă un consum de 169,8 kg/ha.

R. P. Bulgaria

În R. P. Bulgaria, în anul trecut, a fost pusă în funcțiune la Combinatul Neftechim de la Burgas o instalație pentru fabricarea catalizatorilor necesari producției de nitrobenzen-anilină, butanol-octanol, precum și pentru procesele de hidrofinare a motorinei.

În anul acesta, în cadrul Combinatului chimic de la Vrata, se va pune în funcțiune o instalație pentru fabricarea catalizatorilor necesari conversiei oxidului de carbon, precum și metanizării. Amîndouă instalațiile de fabricare a noilor catalizatori au la bază tehnologii proprii, puse la punct de Institutul de Cinetică și Cataliză, care a experimentat tehnologiile elaborate și pe instalații semiindustriale.

M.L

CHIMIE FIZICĂ

Studiul perturbaţiilor rotaţionale induse de ciocniri în gaze. Lucrarea prezintă o analiză teoretică a umerilor unei benzi de absorbţie în IR. Forma de umăr este exprimată în termeni de densitate spectrală a perturbaţiilor rotaţionale a moleculelor absorbante de gaze de densitate medie. Teoriile formulate sînt aplicate la absorbţia de înaltă frecvenţă a benzii ν_3 a CO_2. S-a utilizat o aproximaţie analitică reprezentînd densităţile experimentale ale perturbaţiilor rotaţionale, pentru a deduce parametrii de relaxare rotaţională şi de asemenea, media pătratică a cuplurilor, care furnizează informaţiile asupra interacţiunilor intermoleculare anizotrope pe un domeniu scurt.

BULANIN, M.O., TONKOV, M. V. şi FILIPPOV, N. N., Can. J. Phys,. 62, nr. 12, dec. 1984, p. 1306—1314.

T.S.

Formarea electronilor hidrataţi în reacţiile redox fotoinduse ale sistemului cupru(I)—ion de cianură. Într-una din grupele reacţiilor redox fotoinduse, în urma trecerii electronului pe molecula de apă are loc descompunerea apei şi, drept rezultat, se formează hidrogen. Electronii solvataţi joacă un rol decisiv în reacţiile fotochimice şi/sau termice ale unor asemenea sisteme. Autorii au studiat reacţiile redox fotoinduse ale unor sisteme de Cu(I)—CN^- conţinînd diferiţi captatori de electroni. Ei au determinat constantele de viteză de captare de electroni prin NO_3^- şi alţi trei captatori (CH_3CHO, $CH_3COCH_3 \cdot I\ O_3^-$). Autorii au constatat că, în cazul acetonei şi al acetaldehidei, constantele de viteză de captare de electroni calculabile sînt în bună concordanţă cu datele din literatură, ceea ce confirmă formarea electronului hidratat. În cazul iodatului, valoarea determinată de autori este de aproximativ patru ori mai mare ca cea din literatură. Autorii au determinat randamentele cuantice individuale ale reacţiei fotochimice primare pentru $[Cu(CB)_2)]^-$, $(Cu(CN)_3)^{2-}$ şi $[Cu(CN)_4]^{3-}$, constatînd că, randamentul cuantic în cazul $[Cu(CN_2)]^-$ este 0,31, pe cînd în cazul celorlalţi doi complecşi, valorile respective sînt 0,03 şi 0,05.

ZSILÁK, Z., HORVÁTH, A. şi PAPP. S., Magy. Kém. Folyóirat, 90, nr. 12. dec. 1984. p. 556—560.

A.W.

Alternanţa lungimii legăturilor şi spectrul vibraţional al poliacetilenei. S-a studiat efectul alternanţei lungimii legăturilor asupra caracteristicilor principale ale spectrelor Raman ale poliacetilenei. S-a arătat că suprafeţele de energie potenţială semiempirice pentru modele de poliene ciclice, care prezintă lungimi alternante de legătură în geometria de echilibru, dau frecvenţe de vibraţie care sînt în acord rezonabil cu principalele benzi Raman observate. Totuşi, aceste frecvenţe sînt mai degrabă insensibile la detaliile suprafeţei de energie potenţială utilizată, ceea ce explică controversa între calculele anterioare şi dovezile experimentale de alternanţă a lungimilor legăturilor în toate *trans*-poliacetilenele.

TAKAMASHI, M. şi PALDUS, J., Can. J. Phys., 62, nr. 12, dec. 1984, p. 1226—1231.

T.S.

Mase moleculare medii la policondensarea polifuncţională: o reexaminare critică a unor teorii. În lucrare, autorii au efectuat un reexamen critic, unit de o parţială reelaborare cu privire la rezultatele pe care se bazează teoriile principale asupra policondensării polifuncţionale. Aceasta a avut scopul de a lămuri care sînt expresiile cele mai convenabile de adoptat pentru calculul lui $\overline{M}_w$ şi lui $\overline{M}_n$ pînă la punctul de gel şi care sînt limitele de aplicabilitate ale asemenea expresii. Examinarea cîtorva din principalele teorii şi aplicarea numerică la cazuri din practică ale expresiilor pentru calcularea maselor moleculare medii, care derivă din ele, au permis să se evidenţieze că teoria Flory-Stockmayer este cea mai adecvată pentru calcularea lui $\overline{M}_w$ înainte de punctul de gel. Aplicaţia numerică a fost făcută la un poliester liniar, slab ramificat prin încorporarea unei mici cantităţi de monomer trifuncţional. Aplicaţii la sisteme mai complexe arată că ecuaţiile sînt versatile şi uşor de folosit.

MUNARI, A. şi MANARESI, P., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 12, dec. 1984, p. 755—761.

E.B.

Efectul sinergistic al amestecurilor alcool-benzen pentru extracţia cărbunilor. Extracţia cu solvent la temperatura camerei, cînd nu cauzează modificări chimice ale cărbunilor, aduce cunoştinţe folositoare cu privire la structura cărbunilor prin studiul mecanismului de extracţie şi caracterizarea produselor extrase. Pentru lămurirea mecanismului de extracţie, un mijloc eficace îl reprezintă folosirea unui solvent mixt, mai ales cînd acesta are un mare efect sinergistic. În articol se discută extracţia unor cărbuni cu amestecuri alcool—benzen, la temperatura camerei. La cărbunii cu conţinut ridicat în oxigen, randamentele de extracţie cu amesctecuri au fost mai mari decît la folosirea fiecărui solvent în parte. Cu cît alcoolul are masă moleculară mai mică, cu atît extracţia este mai bună, ordinea fiind deci: metanol > etanol > izopropanol > *terţ*-butanol. Din măsurătorile de umflare şi densitate aparentă rezultă că alcoolii mai mici pot pătrunde mai uşor în porii cărbunilor şi cauzează o umflare mai mare decît alcoolii mai mari, ceea ce uşurează extracţia cu amestecul de benzen—alcool. La cărbunii cu conţinut redus de oxigen nu s-a observat un asemenea efect sinergistic, probabil datorită gradului mai mic de umflare.

IINO, M. şi MATSUDA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, nr. 11, noiem. 1984, p. 3290—3294.

E.B.

Constanta de echilibru şi funcţii termodinamice în reacţia *cis*-decalină-*trans*-decalină. Au fost efectuate experimente de transformare *cis-trans*-decalină, în faza lichidă, la temperatura de 120—320°C. Unul dintre raporturile *trans-cis*-decalină obţinute a fost corelat cu capacităţile termice experimentale şi valorarea entalpiei standard (ΔH_{298}), raportată anterior. Astfel, au fost calculate energiile libere, entalpiile şi entropiile pentru această transformare de la 25 la 320°C. Atît valorile experimentale cît şi cele calculate ale echilibrului *cis-trans* sînt în acord cu cele determinate în fază de vapori de alţi autori, pe baza datelor spectrale, în acelaşi interval de temperatură.

NUZZI, M., Riv. dei Comb, 38, nr. 10, oct. 1984, p. 293—297.

T.S.

Studiul structural şi termodinamic al interacţiunilor dintre derivaţii clururaţi şi bromuraţi ai metanului şi amidele terţiare. Un studiu prin polarizare dielectrică, microcalorimetrie şi spectrometrie IR a permis punerea în evidenţă a rolului halogenului în interacţiunile dintre o serie de derivaţi bromuraţi ai metanului, luaţi ca reprezentanţi ai anestezicelor halogenate şi două amide terţiare luate ca model de constituent al membranelor celulelor nervoase. Acest studiu a fost efectuat pe o soluţie diluată într-un solvent organic inert, ciclohexanul. Rezultatele pledează în favoarea unei competiţii între două moduri de interacţiuni prin legătura de hidrogen şi/sau intermediul unui atom de halogen, cu excepţia $CHCl_3$ şi $CHBr_3$ pentru care o singură legătură de hidrogen şi, respectiv, o singură legătură de halogen ar putea fi suficientă pentru a putea explica rezultatele experimentale.

DUMAS, J. M., GERON, C. şi a., Can. J. Chem., 62, nr. 12, dec. 1984, p. 2634—2640.

T.S.

Rezonanţa paramagnetică electronică la metilen. Sînt trecute în revistă studii de rezonanţă paramagnetică electronică asupra metilenului. Informaţiile despre structură, ce rezultă din aceste studii, includ verificarea faptului că starea electronică fundamentală este un triplet şi, de asemenea, descoperirea unei geometrii nerectilinii a moleculei cu un unghi al legăturilor de 134°, măsurarea parametrilor de cîmp zero sau de structură fină, măsurarea factorului

de tensiune g şi evaluarea interacţiunii hiperfine izotrope şi anizotrope a lui ^{13}C. Rezultatele sînt comparate cu măsurătorile recent efectuate prin tehnica de rezonanţă magnetică cu laser şi prin tratamente teoretice.

BERNHEIM, R. A., Can. J. Phys., **62**, nr. 12, dec. 1984, p. 1724—1730.

T.S.

Studii ENDOR pe complecşi ai metalelor tranziţionale cu liganzi organici. ENDOR (= Electron Nuclear Double Resonance = dubla rezonanţă electron-nucleară) permite identificarea tranziţiilor de rezonanţă nucleară ale nucleelor aflate în interacţiune cu electronii neîmperechiaţi. Metoda face posibilă analiza interacţiunilor HFS (= structură hiperfină) foarte mici şi/sau care ajung la disatanţe mari, ce rămîn ascunse în lărgimea liniei în experimentul EPR (= Rezonanţă electronică paramagnetică). În comparaţie cu studiile EPR, se poate analiza cu multă uşurinţă interacţiunea cvadrupol pentru nuclee cu $1 \geqslant 1$. În scopul simplificării spectrelor şi al îmbunătăţirii conţinutului lor informaţional au fost elaborate tehnici ENDOR perfecţionate. Dintre acestea, o deosebită importanţă îi revine procedeului general de rezonanţă TRIPLA, care permite determinarea semnului constantelor de cuplare. Din studiile ENDOR se pot obţine informaţii cu privire la structura şi legăturile din complecşii paramagnetici ai metalelor tranziţionale. Datorită comportării de relaxare a complecşilor elementelor *d*, pentru punerea în evidenţă a efectului ENDOR sînt necesare temperaturi de sub 30 K. Compuşii trebuie înglobaţi într-o matrice paramagnetică.

STACH, J., BÖTTCHER, R. şi KIRMSE, R., Z. Chem., **25**, nr. 1, ian. 1985, p. 1—18.

A.W.

Proprietăţi magnetice, spectrale şi termice ale unor complecşi de Cu şi Ni. Cîţiva complecşi cu ligand mixt ai cuprului(II) şi nichelului(II), avînd compoziţia [M(aa)(tca)] şi [M(aa)(tca)L_2], în care aaH este acetilacetona, tcaH este acidul tricloracetic, L este γ-picolină, imidazol, 2-picolină-N-oxid sau tiouree şi M este Cu(II) sau Ni(II), au fost izolaţi şi caracterizaţi pe baza analizelor lor, conductanţei molare, susceptibilităţii magnetice, date spectrale electronice şi în IR şi măsurători termogravimetrice. Spectrul IR relevă prezenţa în toţi aceşti complecşi a grupelor acetilacetonat bidentate mononegative şi tricloracetat. Cu creşterea temperaturii, complecşii cu ligand mixt încep să se descompună cu pierderea liganzilor donor neutru, urmată de ionul tricloracetat şi acetilacetonat şi, în final, formînd MO la 600—675°C.

DANI, C. M. şi DAS, A. K., J. Ind. Chem. Soc., **61**, nr. 5, mai 1985, p. 381—384.

T.S.

Studii asupra apariţiei maximelor polarografice ale nitro-derivaţilor aromatici. Studii anterioare au investigat efectul diferitelor condiţii experimentale, cum sînt concentraţia depolarizatorului, înălţimea coloanei de mercur şi legarea unor rezistenţe mari în serie cu celula, asupra maximului negativ polarografic al nitrobenzenului la pH = 7. În lucrare este studiată apariţia şi natura maximelor polarografice ale *o*-, *m*- şi *p*-nitrotoluenilor, *o*-, *m*- şi *p*-nitrofenolilor, *m*- şi *p*-nitrobenzaldehidei şi acidului *o*-, *m*- şi *p*-nitrobenzoic. S-a găsit că toţi compuşii, cu excepţia *o*-nitrobenzaldehidei şi acidului *o*-nitrobenzoic dau maxime polarografice pronunţate de tipul întîi, cu polaritate negativă. Înălţimea maximului este influenţată de schimbarea condiţiilor experimentale.

CHANDRA, K., SHARMA, P., BALA, I. şi SINGH, M., J. Ind. Chem. Soc., **61**, nr. 5, mai 1984, p. 406—410.

T.S.,

Sorbţie de lichid şi umezire de imersie pe minereuri de argilă cu suprafaţa modificată. 2. Sorbţie şi umezire interlamelară pe complecşii organici ai montmorilonitului care se umflă. Autorii au examinat adsorbţia şi umezirea de imersiune a amestecurilor de metanol—benzen pe complecşii organici formaţi cu cationi de *n*-alchil-piridiniu şi cu cationi de dimetil-dihexadecil-amoniu de minereul de argilă montmorilonitic, care se umflă şi are structură stratificată. Ei au constatat că la montmorilonitele organofile capacitatea adsorbtivă concordă bine — în cazul complecşilor organici complet saturaţi cu catene alchilice — cu volumele interlamelare calculabile din datele de difracţie cu raze X. Organofilicitatea a fost caracterizată de autori prin fracţiunea de suprafaţă apolară—polară caracteristică structurii de mozaic a suprafeţei. Entalpiile specifice de umezire de imersie au fost determinate în metanol şi benzen, precum şi în amestecurile acestora. Autorii au constatat că umezirea organocomplecşilor cu capacitatea mare de umflare este însoţită de efecte termice endoterme—exoterme sau complet endoterme. Pe baza datelor de umezire ale minereurilor de argilă care nu se umflă, ei au determinat membrul de entalpie endoterm caracteristic umflării şi au conchis, că acesta variază proporţional cu expansiunea interlamelară.

DÉKÁNY, I., SZÁNTÓ, F. şi NAGY., L.G., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 12. dec. 1984, p. 535—543.

A.W,

Oxidarea acizilor fenilacetici cu perclorat de Ce(IV). S-a studiat cinetica oxidării acizilor fenilacetici (H, O—Cl, *m*-Cl, *p*-F, *p*-NO_2 şi —C_6H_5) cu perclorat de ceriu(IV) în acid percloric, în soluţii apoase de acetonitril. Reacţia prezintă o dependenţă de ordinul 1 în raport cu [Ce(IV)] şi [acid percloric]. La tărie ionică şi [$HClO_4$] constante, reprezentarea lui K^{-1} în funcţie de [substrat]$^{-1}$ este liniară. S-a studiat efectul acetonitrilului, al [H^+] şi sărurilor adăugate asupra vitezei de reacţie. Stoichiometria este apropae 4, la [H^+] constantă. Pe baza rezultatelor obţinute s-a propus un mecanism de reacţie.

VASUDEVAN, R., SUBRAMANIAN, P.S. şi MATHAI, I. M., J. Indian Chem. Soc., **61**, nr. 5, mai 1984, p. 395—399.

T.S.

Reacţii fotocatalitice ale ionilor de azidă pe pulberi de dioxid de titan platinat, în soluţii. Din punctul de vedere al conversiei chimice a energiei solare, a atras atenţia sinteza amoniacului din azot molecular şi apă, cu ajutorul energiei luminoase. Deoarece N_3^- are o stare oxidată între N_2 şi NH_3, se poate aştepta să aibă oarecare legătură cu specii intermediare din sinteza NH_3 din N_2. Nu s-a raportat, însă, nimic cu privire la reacţia fotocatalitică a ionilor de azidă în soluţie apoasă. Autorii au efectuat sinteza amoniacului, pe cale fotocatalitică, dintr-o soluţie apoasă de ioni de azidă, folosind pulbere de semiconductor Pt/TiO_2 iluminată. S-a constatat că platinizarea TiO_2 cauzează o formare marcantă de NH_3 din N_3^-. În produsele de reacţie au mai fost detectaţi N_2 şi mici cantităţi de N_2O şi NO_3^-, dar nu H_2, O_2 şi N_2O_4. Se discută mecanismul reacţiei.

NOSAKA, Y., ISHIZURA, Y., NORIMATSU, K. şi MIYAMA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 11, noiem. 1984, p. 3066—3069.

E.B.

Studii privind modificarea activităţii catalizatorilor pasivaţi cu acizi graşi. S-a examinat posibilitatea pasivării catalizatorului de Ni pe kiselgur cu acizi graşi la o temperatură de 75°C, într-un sistem neamestecat, timp de 168 ore. Activitatea catalizatorului era dependentă de gradul de reducere, de suprafaţa specifică şi de durata pasivării. În cursul pasivării are loc o corelare a sistemului Ni—NiO cu acizii graşi, cu formare de săpunuri de nichel (maximum 27% în greutate).

FILIP, V., BARES, M. şi ZAJÍC, J., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 12, dec. 1984, p. 470—473.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Comportarea la extracţie cu solvent a molibdenului (VI) cu 1,5-difenilcarbazonă şi determinarea prin extracţie-spectrofotometrie a molibdenului (VI). Este prezentată extracţia cu solvent a molibdenului (VI) cu 1,5-difenilcarbazonă (Hdpco) în cloroform, benzen sau tributilfosfat (tbp). Raportul molar Mo(VI): dpco din complexul extras în cloroform sau benzen, în domeniul de la 1,0 mol·

dm^{-3} HNO_3 la $pH = 1,9$ este 1:2. Complexul extras este $MoO_2(dpco)_2$. Cînd Mo(VI) este extras cu tbp rezultă un amestec de $MoO_2(dpco)_2$ şi $MoO_2(dpco)_2(OH)(tbp)$. Întrucît la *p*H-ul optim de extracţie (1,9—2,5), Mo(VI) este predominant prezent ca $Mo(OH)_6$, echilibrul de extracţie este:

$$Mo(OH)_6 + 2\ Hdpco \rightleftharpoons MoO_2(dpco)_2$$

Au fost stabilite valorile constantelor de extracţie, K_{ex}, pentru cloroform ($7,9 \cdot 10^6$ mol^{-2} dm^6) şi benzen ($3,8 \cdot 10^6$ mol^{-2} dm^6). Metoda pentru determinarea molibdenului (VI) după procedura propusă ascultă de legea lui Beer la concentraţii de molibden (VI) de 1,50—19,0 μg/10 cm^3, cu eroare relativă de ±4%. Coeficientul de extincţie molară a fost $5,1 \cdot 10^4$ $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, la 545 nm. A fost studiată şi interferenţa unor ioni străini asupra determinării Mo(VI).

OHASHI, K., NAGASHIMA, K., SEITA, R. şi YAMAMOTO, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 11, noiem. 1984, p. 3130—3133.

E.B.

Determinarea ionului de fluor în soluţii cu ajutorul unui electrod selectiv faţă de fluor. A fost pusă la punct o metodă perfecţionată de determinare a ionilor de fluor în soluţii de fluoruri şi de acid fluorhidric, în prezenţa compuşilor de aluminiu. Determinarea fluorului se face cu ajutorul unui electrod special cu membrană selectivă faţă de fluor. Atît în soluţia de analiză, cît şi în soluţia etalon, se adaugă o soluţie de 20—35 g/l hexametilentetramină, care distruge complecşii fluorului. Determinarea se poate face între valori ale concentraţiilor fluorului cuprinse între 10^{-4}—10^{-1} ion g F/l, la valori ale *p*H-ului cuprinse între 7,75 şi 8,30, la care se asigură descompunerea complecşilor aluminiului cu fluorul.

DZERJKO, E. K., ENNAL, A.A. şi GRIGORENKO, L. A., Izv. Vissih. Uceba. Zavad., Him. i Him. Tehnol. **28**, nr. 1, ian. 1985, p. 44—47.

G.G.

Cuvă utilizabilă într-un domeniu larg de valori *p*H (H_0) pentru determinarea spectrului infraroşu al soluţiilor apoase. Autorii au confecţionat o cuvă pentru determinarea spectrului IR al unor soluţii apoase. Geamurile cuvei au fost confecţionate din germaniu, care are o transparenţă bună în majoritatea domeniului de IR mediu, este rezistent la acizi şi baze, posedă o rezistenţă mecanică favorabilă şi se poate şlefui uşor. Datorită interferenţei ce poate apărea, cît şi absorbţiei considerabile a apei, cuva se pretează la determinarea de spectre numai la o grosime mică a stratului (1,2 μm). Din această cauză, determinările reclamă utilizarea unor soluţii relativ concentrate. Spectrele înregistrate verifică aplicabilitatea cuvei.

BILLES, F. şi MOLNÁR-PAÁL. É., Magy. Kém. Folyóirat, **90**, nr. 11, noiem. 1984, p. 518—521.

A.W.

Utilizarea enzimelor în chimia analitică. Se prezintă posibilităţile largi de utilizare a enzimelor în chimia analitică, dintre care se evidenţiază următoarele domenii: 1. în determinări analitice directe; 2. în determinări indirecte; 3. în prepararea probelor pentru analiză. Se dau exemple de determinări analitice efectuate cu ajutorul enzimelor, din cele mai variate domenii: urme de ioni metalici; compuşi organici ş.a.

KAŠ, J. şi MAREK, M., Chem. Prům., **34/59**, nr. 12, dec. 1984, p. 652—656.

G.G.

CHIMIE ANORGANICĂ

Metode de sinteză şi proprietăţile termice ale MoO_2Cl. S-a stabilit că dioxiclorura de molibden se formează prin reacţia dintre trioxidul de molibden şi penta- sau triclorura de molibden, conform reacţiilor:

$$MoO_3 + MoCl_5 = MoOCl_3 + MoO_2Cl_2;$$

$$MoO_3 + MoOCl_3 = MoOCl + MoO_2Cl_2;$$

$$2\ MoO_3 + MoCl_5 = MoO_2Cl + 2\ NaO_2Cl_2$$

A fost separat compusul MoO_2Cl şi s-au stabilit principalele caracteristici ale acestuia. Prin analiza termogravimetrică s-a determinat că MoO_2Cl se topeşte incongruent la 398±3°C.

ELISEEV, S.S., MALÎŞEVA, L.E. şi VOJDAEVA, E. E., J. Neorg. Him., **30**, nr. 2, febr. 1985, p. 296—300.

G.G.

Proprietăţile fizico-chimice ale sărurilor care conţin anionul $B_6H_6^{2-}$. Au fost sintetizaţi hexahidroclozohexaboraţii metalelor alcaline ($Li^+ - Cs^+$) şi, de asemenea, a cationilor organici monovalenţi (tetrametilamoniu, tetrabutilamoniu şi tetrafenilfosfoniu). S-a efectuat analiza chimică şi s-au determinat caracteristicile fizico-chimice fundamentale ale următorilor hexaboraţi: $Li_2B_6H_6 \cdot 7H_2O$; $Na_2B_6H_6$; $Na_2B_6H_6 \cdot 2H_2O$; $K_2B_6H_6$; $Rb_2B_6H_6$; $Cs_2B_6H_6$; $(Me_4N)_2B_6H_6$; $(Bu_4N)_2B_6H_6$; $(Ph_4P)_2B_6H_6$. S-a stabilit că sărurile cu anionul $B_3H_6^{2-}$ prezintă o stabilitate la hidroliză şi termică relativ ridicate datorită simetriei mari a scheletului de borat.

AGAFONOV, A.V., VINIŢKI, D.M., SOLNŢEV, K.A. ş.a. J. Neorg. Him., **30**, nr. 2, febr. 1985, p. 335—340.

G.G.

Structura şi compoziţia depunerilor de cupru obţinute din soluţii sulfurice cu adaos de anhidridă cromică. S-a cercetat procesul de obţinere a depunerilor lucioase de cupru din electroliţi de compoziţia (mol/l): $CuSO_4$ 1—3; H_2SO_4 1—3; Cr_2O_3 0,01—0,15; temperatura ambiantă; densitatea de curent catodică 1—5 A/dm^2. În condiţiile de lucru arătate, se obţin depuneri de cupru lucioase, aderente, fără a fi necesare adaosuri de substanţe organice în electrolit.

HAMAEV, V. A., BURAVŢEV, S. V. şi KRIVŢOV, A. K., Izv. Vişşih Ucebn. Zavad., Him. i Him. Tehnol., **28**, nr. 1, ian. 1985, p. 74—77.

G.G.

Prepararea complexului de (N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamino) (dietilentriamino)-cobalt (III) şi separarea şi rezoluţia optică a izomerilor. Triamina liniară, N-(2-aminoetil)-1,3-propandiamina, $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ (prescurtat aepn), poate reacţiona ca un ligand terdentat. Ea coordinează la ionul de metal central pe două căi topologice. Complexul mixt, $[Co(aepn)(dien)]^{3+}$, unde dien reprezintă dietilentriamină) există în cinci izomeri geometrici: trei izomeri *faciali* (*fac*) şi doi izomeri *meridionali* (*mer*). Diferenţa dintre cei doi izomeri *mer* provine de la orientarea legăturii N(secundar)-H în ligandul dien. În plus ei sînt antipozii optic activi provenind de la o configuraţie alternantă (*R*/*S*) a atomului de azot secundar în aepn. Astfel, acest izomerism poate fi recunoscut ca un nou tip. În articol se prezintă prepararea complexului cu liganzi micşti $[Co(aepn)(dien)]^{+3}$. Dintre cei cinci izomeri geometrici posibili, doi au fost izolaţi prin cromatografie pe coloană; raportul lor de formare este aproximativ 6:4. Configuraţia lor a fost atribuită tipului *mer*, pe baza datelor furnizate de spectrele electronice, IR şi de dicroism circular, precum şi de analiza cu raze X.

ISHI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, nr. 11, noiem. 1984, p. 3088—3093

E.B

CHIMIE ORGANICĂ

Enumerarea izomerilor hidrocarburilor cu nuclee benzenice peri-condensate. Se prezintă o concepţie nouă pentru enumerarea izomerilor hidrocarburilor cu nuclee benzenice peri-condensate (HAP_6) bazată pe enumerarea structurilor interne simplificate ale acestor hidrocarburi. Făcînd apel la un tabel periodic de formule HAP_6, întocmit anterior, se pot identifica formulele care corespund numai hidrocarburilor cu nuclee benzenice *peri*-condensate. Numărul de izomeri ai HAP_6 avînd formulele $C_{38}H_{16}$, $C_{40}H_{16}$, $C_{42}H_{16}$, $C_{48}H_{18}$, $C_{50}H_{18}$, $C_{52}H_{18}$, $C_{60}H_{20}$, $C_{62}H_{20}$ şi $C_{62}H_{20}$. sînt respectiv, 10, 3, 1, 22, 7, 2, 20, 20, 12 şi 3. Se propune o nomenclatură pentru aceşti izomeri care se bazează pe denumirea stabilită pentru moleculele mici corespunzătoare şi pe structurile lor interne simplificate. S-a determinat că numărul de structuri al acestor HAP este legat de energia de rezonanţă, ceea ce permite cercetătorilor să evalueze structu-

rile cele mai probabile pentru hidrocarburile aromatice macromoleculare din această clasă, formate prin procese pirolitice.

DIAS, J. R., Can. J. Chem., **62**, nr. 12, dec. 1984, p. 2914—2922.

T.S.

Sinteza, proprietăţile şi direcţiile de utilizare ale unor noi substanţe amfolitice superficial active. A fost pus la punct procedeul de sinteză a unor noi substanţe, amfolitice superficial active, obţinute prin reacţia dintre N,N-dietanol-N-alchilamină sau N,N-dipolioxietilen-N-alchilamină cu acid cloracetic sau cu 1-clor-2-hidroxipropil-3-maleat. S-au cercetat proprietăţile antielectrostatice şi bacteriostatice, capacitatea de biodegradare şi cea de spălare a noilor compuşi. S-a stabilit domeniul de utilizare a substanţelor amfolitice superficial active sintetizate în diferite preparate pentru uz casnic şi în cosmetică.

KLOPOTEK, A., WLASIUK, D., WRONSKA, E. şi BOLINSKA, A. Przem. Chem., **63**, nr. 11, noiemb. 1984, p. 576—579.

G.G.

Sinteza unor fenilaminoetanoli amino-halogen-substituiţi. Se descriu sintezele unor derivaţi de 4-aminofenil-aminoetanol, 4'-aminoacetofenonă, folosind ca bază de sinteză (clenbuterolul). În compuşii obţinuţi, unul sau ambii atomi de clor sînt înlocuiţi prin alte grupări, ceea ce conferă acestora o marcantă activitate B_2-mimetică intrinsecă şi/sau activitate B_1-blocantă. Dintre compuşi se selectează clorhidratul de 1-(4-amino-3-clor-5-trifluormetil-fenil)-2-*terţ*-butilaminoetanol (mabuterol).

Majoritatea derivaţilor de 4-aminofenil-aminoetanol se sintetizează din acetofenonele respective, prin bromurare la poziţia 2, reacţie cu amine primare şi reducere cu hidrocarbură de sodiu. O serie de compuşi, în special cei cu numai un singur substituent în poziţia *orto* la gruparea 4-amino, cum ar fi derivaţi de acetofenonă, au putut fi acetilaţi pentru a se putea introduce simultan o grupare bromurată în nucleul aromatic în timpul bromurării în poziţia 2. În faza finală, această grupare protectoare se îndepărtează prin hidroliză alcalină. Cîţiva dintre derivaţii fenilaminoetanolici sintetizaţi prin această metodă în final se bromurează sau iodurează la poziţia *orto* a grupării aminice aromate. În vederea sintetizării derivaţilor 4-amino-acetofenonici, în principal se utilizează două moduri de obţinere: a) introducerea funcţiei metil-carbonilice într-un derivat de anilină, obţinerea de cianoanilide, transformarea acestora în derivaţi acetofenonici fie trecînd prin faza de aldehidă, transformare în alcool secundar urmat de oxidare fie prin saponificare în acid carboxilic, clorurare sau bromurare, urmată de reacţia clorurilor acide respective cu dietilmalonat, saponificare şi decarboxilare); b) substituţie variată a derivaţilor 4'-aminoacetofenonici descrişi în literatură sau preparaţi prin metoda indicată sau printr-o metodă care implică introducerea de atomi de halogen în nucleul aromatic (urmată într-o serie de cazuri de înlocuirea de atomi astfel introduşi printr-o grupare cian) sau conversia grupării metil de la ciclul fenilic într-o grupare hidroximetil sau o grupare dietilaminoetilică.

KRÜGER, G., KECK, J., NOLL, K. şi PIEPER, H., Arzneim-Forsch. Drug Res., **34**, nr. 11 a, noiem. 1984, p. 1612—1624.

M.M.

2-Acetilpiridintiosemicarbazone. Se sintetizează o serie de N^4, N^4-tiosemicarbazone disubstituite, ca derivaţi de la 2-propionil, 2-butiril şi 2-(2-metilpropionil)-piridină, prin reacţia dintre hidrazincarboditioat şi 2-acilpiridină trecînd prin faza intermediară de metil 3-[1-(2-piridinil)alchiliden] hidrazincarboditioat. Acesta din urmă, cu 3-azabiciclo [3.2.2.] nonan, 1-(2-piridinil)piperazină sau 1H-hexahidroazepină conduce la tiosemicarbazonele respective. Condensarea unei 02-acilpiridine (2-propionil-2-butiril- sau 2-(2-metilpropionil)-piridină cu metilhidrazincarboditioat permite obţinerea unui intermediar, metil-3[1-(2-piridinil)alchiliden]hidrazincarboditioat; prin reacţia acestor ditioesteri cu amine potrivite se obţin tiosemicarbazonele corespunzătoare.

Trei dintre tiosemicarbazonele derivate de la 3-azabiciclo-[3,22].nonan se dovedesc biologic cele mai eficiente antimalarice, cea mai mare activitate manifestînd-o 2-[1-(2-piridinil)butilidenhidrazida acidului 3-azabiciclo- [3.2.2.] nonan-3-tiocarboxilic.

KLAYMAN, D. L., MASON, C. J. şi SCOVILL, J. P., Arzneim-Forsch. Drug. Res., **34**, nr. 12, dec. 1984, p. 1701—1703.

M.M.

Acizi 2-aril-2-imidazolinilacetici. Sinteza şi efecte farmacologice. Tetrahidropirazinona se poate obţine de la esterii acidului glioxilic prin transformare cu etilendiamină, precum şi prin reducerea dihidropirazinonei cu hidrogen. Compuşii obţinuţi, se pot prepara şi de la esteri arilici 2-halogenaţi ai acidului acetic şi din etilendiamină. În comparaţie cu derivaţii N(1)-alchilaţi ai 2-arilamino-2-imidazolinelor, cunoscuţi dar inactivi, noii compuşi cu o substituţie cu un acid acetic arilat în poziţia N(1) a nucleului imidazolinic manifestă acţiunea bradicardică a derivaţilor clonidinei exociclic alchilată. Majoritatea noilor substanţe reduc presiunea arterială. Efectul scade prin înlocuirea radicalului tienil cu alţi heterociclii sau dacă gruparea 2,6-diclorfenilică se înlocuieşte printr-un atom de hidrogen. Substituţia în nucleul fenilic optimă activităţii are loc în cazul structurii 2,6-diclorfenilice.

În seria provenită de la acidul 2-[2-(2,6-diclorfenilamino)-2-imidazolin-1-il]-2-fenil-acetic, încorporarea de diverşi substituenţi în nucleul fenilic în poziţia 2 conduce la derivaţi cu diferite activităţi.

BEYERLE, R., BOHN, H., SCHÖNAFINGER, K., MARTORANA, P. A. şi BENDER, H., Arzneim-Forsch./Drug. Res., **35**, nr. 1, ian. 1985, p. 93—102.

M.M.

4-(Indolil-3) -1-(benzimidazolenilalchil)-piperidine), un nou grup de compuşi potenţiali antialergici. 4-(Indolil-3)-piperidinele se obţin prin hidrogenarea 4-(indolil-3)-1,2,5,6-tetrahidropiridinelor corespunzătoare, care sînt uşor accesibile prin cicloalchilarea indolilor nesubstituiţi în poziţia 3. Prin N-alchilarea 4-(indolil-3)-1,2,5,6-tetrahidropiridinelor sau a 4-(indolil-3-)-piperidinelor N-(ω-cloralchil)-benzimidazolone potrivite, se ajunge la o serie de tetrahidropiridine şi o serie de piperidine. Alţi compuşi, cum ar fi 4-(indolil-3)-1-(3-benzimidazolonil)-2-hidroxipropil-piperidina, se sintetizează prin reacţia 4(indolil-3)-piperidinelor cu epoxipropilbenzimidazolone, iar indolil-2-izomerii tetrahidropiridinelor se obţin prin alchilarea 4-(indolil-2)-piperidinei. Dintre compuşii obţinuţi, cu cea mai puternică acţiune se dovedeşte a fi 4-(indolil-3)-1-(benzimidazolonil-propil)-piperidina, care se testează privind activitatea antihistaminică şi proprietăţilor de stabilizare a celulei secretoare.

FRETER, K., FUCHS V., BARSUMIAN, E. şi OLIVER, J. T.; Arzneim-Forsch./Drug. Res., **35**, nr. 1 a, ian. 1985, p. 272—276.

M.M.

Sinteza şi activitatea antibacteriană a unor pirimidinilureido-peniciline. Acizii 6R-[(R)-2-[3-] [5-pirimidinil]ureido)-2-(4-hidroxifenil)acetamido-penicilanici se sintetizează prin două metode, ambele plecînd de la 5-amino-4-hidroxi-pirimidine, care se pot obţine prin reacţia unor compuşi intermediari (sintetizaţi prin hidroliza 2,4-diclor-5-nitropirimidinei sau de la 2-fenil-4-etoximetilen-5-oxazolon-2 şi S-metilizotiuree) cu amine corespunzătoare şi transformarea ulterioară a substituenţilor în poziţia 3 într-o grupare amino liberă. 5-Nitro-pirimidinele se reduc de preferinţă cu sulfat de sodiu sau hidrogen în prezenţa de Pd/C. 5-Amino-4-hidroxi-pirimidinele prin fosgenare se transformă în cloruri de carbamoil sau, respectiv, 1-hidro-oxazol[5,4-d]-pirimidin-2-one. Într-una din metode, intermediarii obţinuţi reacţionează cu amoxicilina pentru a da penicilinele dorite, în timp ce în cealaltă metodă, aceiaşi intermediari, prin reacţia cu D(-)-2-(4-hidroxifenil)-glicină, dau acizi ureido, care, după activare, se condensează cu acidul 6-aminopenicilanic, conducînd la o serie de pirimidinilureidopeniciline. Compuşii, obţinuţi manifestă activitate antimicrobiană împotriva bacteriilor Gram-pozitive şi Gram-negative.

WETZEL, B., WOITUN, E., REUTER, W., MAIER, R. şi LECHNER, U.; Arzneim.-Forsch./Drug Res., **35**, nr. 1 a, ian. 1985. p. 343—350.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Modelarea coeficienţilor de activitate limită în solvenţi micşti. Coeficienţii de activitate limită sînt date termodinamice importante pentru separarea unor componente în prezenţă de solvenţi selectivi. Cunoaşterea lor prezintă avantaje, între altele o posibilitate bună pentru cercetarea şi evaluarea critică a parametrilor pentru modelarea comportării la echilibru al fazelor, în special în ceea ce priveşte trecerea parametrilor obţinuţi la subsisteme binare la sisteme cu mai multe componente. Aceasta s-a dovedit deosebit de eficace la folosirea unor solvenţi micşti, de exemplu la extracţie sau absorbţie, ca o cale pentu mărirea certitudinii la obţinerea modelară a datelor de echilibru de faze. În articol se face o comparaţie între rezultatele obţinute prin calcul după diferite relaţii modelare şi valorile obţinute pe cale experimentală şi se face o evaluare a acestor relaţii. Se observă că rezultatele sînt influenţate nu numai de proprietăţile sistemului de solvenţi, ci şi de cele ale altor subsisteme.

LEMPE, D., Chem. Techn. (Leipzig), 37, nr. 1, ian. 1985, p. 22—27.

E.B.

Tehnologia subrăcirii pentru produse organice fine. Procesele pentru obţinerea de produse organice fine pot necesita operaţii la temperaturi foarte scăzute (−35 ... −100°C). În mod normal, aceste reacţii sînt efectuate în mod discontinuu şi sînt alternate în proces cu alte etape la diferite nivele de temperatură, uneori chiar ridicate. Exemple de reacţii la temperaturi joase sînt: oxidarea perfluorpropenei la oxid de PFP, reduceri în amoniac lichid, cum sînt dehidrobromurarea şi alchilarea, reacţia Wittig selectivă, reducerea parţială, selectivă a aromaticilor (reducerea Birch). Prima problemă care trebuie rezolvată este alegerea unei tehnologii adecvate. Există două categorii de tehnologii: sisteme ciclice (maşini de refrigerare ciclică, închise: „refrigeratoare") şi sisteme deschise (care folosesc căldura latentă de evaporare sau sublimare a substanţelor ce sînt gazificate, gazele fiind în final eliminate în aer). Alegerea între cele două sisteme depinde de multe consideraţii, cele economice (costuri de investiţii şi de funcţionare) fiind fundamentale. Este important, de asemenea, să se ţină seamă de factori de mărime şi utilizare. A doua problemă tehnologică importantă este alegerea materialelor pentru recipiente, ţinînd seamă că trebuie să se satisfacă o bună rezistenţă faţă de materialele conţinute în recipiente şi o bună rezistenţă mecanică faţă de condiţiile de lucru. Aspecte legate de aceste probleme sînt discutate în lucrare.

PARODI, E. şi ALI, Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 11, noiem. 1984, p. 681—688.

E.B.

Răcirea şi desprăfuirea gazelor brute provenite prin gazificarea sub presiune din reactoare cu pat fix. Răcirea şi desprăfuirea gazelor brute provenite prin gazificare sub presiune din reactoare cu pat fix se face într-un spălător, printr-o circulaţie de apă. Suspensia rezultată, formată din apă, gudroane şi praf, trebuie apoi separată pe cale mecanică, ceea ce ridică unele dificultăţi. Se propune un procedeu după care gazele brute, provenite din reactor, să fie trecute într-un spălător-răcitor, unde sînt răcite la temperatura dorită cu ajutorul unei cantităţi definite de apă, simultan avînd loc o desprăfuire cu ajutorul unui spălări cu ulei de gudroane. Temperatura gazelor răcite trebuie să fie cu 30—50 K peste punctul de rouă al apei din gazele brute. Ca urmare apa este condensată şi rezultă la fundul spălătorului o suspensie de ulei de gudroane şi praf, lipsită de apă. O parte din această suspensie este trecută continuu în reactor. Apa pentru răcirea parţială a gazelor brute este scoasă cantitativ, în cantitate constantă, din cazanul recuperator. Cantitatea lipsă de uleiuri de gudroane este luată fie de la separarea de gudroane, fie sub formă de condensat de gudroane, din curentul de gaze brute. După procesul de spălare, gazul brut trece în cazanul recuperator. La capul cazanului se introduce restul de apă. care nu este necasară în răcitorul-spălător, pentru saturarea cu vapori de apă a gazului brut. Din răcitorul-spălător, gazul brut trece în instalaţii pentru recuperarea căldurii reziduale şi răcirea la temperatura normală. Se dă un exemplu de rezultate obţinute cu acest procedeu într-o instalaţie industrială.

DALLÜGE. G., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 1, ian. 1985, p. 7—9.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Filtrarea probelor pentru aparatele de analiză pe flux. Strategia măririi preciziei controlului proceselor, adesea legată de conducerea prin computer, a accelerat folosirea instrumentelor sofisticate de analiză a compoziţiei chimiee pe flux în intalaţiile industriale. Aparate, cum sînt cromatografele de gaze şi de lichide, cromatografele ionice, instrumentele cu laseri optici, spectrometrele de adsorbţie atomică şi analizoarele specifice de ioni, introduse în ultimele decenii în tehnica de laborator, apar acum frecvent în instalaţiile industriale. Nivelul ridicat de contaminare a probelor industriale, comparativ cu probele de laborator, pune problema furnizării de probe acceptabile analizoarelor pe flux, avîndu-se în vedere modul continuu de operare şi frecvenţa ridicată de efectuare a analizelor. Sînt descrise filtre sau sisteme de filtrare, aplicabile diverselor condiţii şi tipuri de contaminări posibile.

STRAUSS, R., Hydroc. Process., 64, nr. 1, ian. 1985, p. 69—71.

T.S.

Studiul procesului de ultrafiltrare a mustului de struguri. Studiul face parte dintr-un program de cercetări cu privire la aplicarea procesului de ultrafiltrare în două memonte decisive ale ciclului productiv din industria enologică: producerea mustului şi tratamentul produsului după vinificare. Pe o instalaţie de laborator pentru ultrafiltrare a fost studiată influenţa vitezei fluxului asupra caracteristicelor membranelor comerciale sau preparate în laborator, la ultrafiltrarea mustului limpezit, cu atenţie specială la caracteristicele membranei, cum sînt fluxul permeatului şi rezistenţa la murdărire.

CANEPA, P., IMPERATO, A. şi MUNARI, S., Chim. Ind. (Milano), 66, nr. 12, dec. 1984, p. 762—765.

E.B.

Creşterea cristalelor pe pereţii aparatelor de cristalizare. Formarea depunerilor de cristale pe pereţii cristalizoarelor este un fenomen frecvent, care deranjează procesul normal de transfer termic. Au fost determinate experimental vitezele critice de cristalizare în cazul răcirii următoarelor soluţii: azotat de potasiu; acid oxalic; iodură de potasiu; sulfat feros; sulfat de magneziu. S-au dedus ecuaţiile care dau vitezele de formare a depunerilor cristaline. S-a propus o schemă a procesului de formare a depunerilor cristaline pe pereţii cristalizoarelor.

VEVERKA, F. şi NYVLT, J., Chem. Prům., 34(59), nr. 12, dec. 1984, p. 623—627.

G.G.

Mărunţirea şi transportul de materiale în mori cu bile şi agitator. Autorii au urmărit pe cale experimentală şi cale teoretică optimizarea energetică a procesului de mărunţire într-o moară cu bile şi agitator. În acest scop a fost necesară elaborarea unui model matematic, care să ţină seamă atît de procesele de mărunţire şi cele de transport în spaţiul de măcinare, cît şi de consumul de energie specifică necesară pentru modificarea stării. Cunoaşterea parametrilor ce descriu modelul reprezintă premisa pentru folosirea relaţiilor modelare, în cazul procesului de mărunţire şi transport. Este prezentat un procedeu care permite calcularea parametrilor de mărunţire (coeficientul de transport de masă şi viteza de mărunţire) cu ajutorul unui procedeu de calcul pe baza distribuţiilor mărimii particulelor determinate experimental. Cîteva exemple ilustrative dovedesc valabilitatea procedeului.

HEIDENREICH, E., KRÜGER, G. şi SCHULTZ, F., Chem. Tech. (Leipzig), 37, nr. 1, ian. 1985, p. 13—16.

E.B.

Turnuri pentru uscarea clorului — „Holdup" şi pierderea de presiune în condiţii de „preloading". Una din variabilele cele mai importante de luat în considerare atît în faza de propiectare, cît şi în cursul funcţionării turnurilor cu corpuri de umplutură este reprezentată prin pierderea de presiune a fazei gazoase. Motivul care a condus la studiul prezentat era faptul că pierderea de presiune măsurată la o instalaţie industrială de uscarea clorului a dat rezultate complet diferite de cele deduse teoretic. În condiţii de „preloading" (încărcare prealabilă) au fost măsurate atît „holdup"-ul (captarea) lichidului cît şi pierderea de presiune a gazului în trei turnuri cu umplutură uscată şi irigată. Sistemul gaz-lichid studiat a fost clor—acid sulfuric (soluţie apoasă concentrată). Studiul a fost efectuat în decurs de doi ani, culegîndu-se circa 150 de date relevante, în condiţii operative, caracteristice. Întrucît datele experimentale obţinute sînt mult diferite de cele deduse cu ajutorul celor mai diverse modele, se conclude că datele din literatură trebuie privite cu multă circumspecţie.

TRAVERSO, P. G., CECCHI, F., GANAPINI, W., MENIN, E. şi CAZZARRÓ, F., Ind. Chim. Ital. **20**, nr. 11—12, noiem.—dec. 1984, p. 85—93.

E.B.

Cercetări cu privire la umplutura regulată „Pyrapak". Pyrapakul este format din fişii sau table de metal laminat cărora li se imprimă o anumită structură fundamentală. Această structură fundamentală este formată din corpuri fundamentale piramidale cu suprafeţe în trei laturi, fiecare corp fundamental avînd lipsă suprafaţa de bază şi o suprafaţă laterală. Corpurile fundamentale dispuse în serie verticală formează între fişii, respectiv table, canale de curgere în unghi, orientate vertical. Cu acest nou tip de umplutură regulată au fost efectuate cercetări cu privire la hidraulica şi transferul de masă, folosindu-se sistemele dioxid de carbon — apă — aer şi amoniac — aer — apă. S-a constatat că, în comparaţie cu alte umpluturi, Pyrapakul dispune de un domeniu de încărcare mare şi utilizabil şi că pierderile de presiune sînt mici, iar transferul de masă bun, chiar foarte bun. Domeniile de aplicare a umpluturii este vidul mediu pînă la suprapresiuni medii.

SCHWARZ, E., ZAHN, A., STORZ, F. şi WINKLER, K., Chem. Tech. (Leipzig), **37**, nr. 1, ian. 1985, p. 9—12.

E.B.

Utilizarea pompelor termice la operaţii din industria chimică. Articolul tratează factorii tehnici şi economici care determină posibilitatea utilizării pompelor termice, ajungînd la următoarele concluzii: pompele termice pot fi utilizate în mod economic pentru realizarea unor diferenţe mici de temperatură; economicitatea lor poate fi mărită prin efectele secundare apărute la valorificarea căldurii, cum sînt încălzirea şi răcirea simultană, posibilitatea economisirii de apă de răcire datorită ramurii reci a pompelor termice; răspîndirea pompelor termice este frînată în special de cheltuielile de investiţii ridicate şi de grija mărită cerută de exploatarea şi întreţinerea lor. Utilizarea pompelor termice este ilustrată prin trei operaţii din industria chimică şi alte ramuri industriale înrudite: evaporări, distilări şi uscarea gazelor. Procesul termodinamic şi factorii de performanţă sînt prezentaţi prin intermediul unor diagrame.

BARÁTOSSY, J. şi KUCSERA, Gy., Magy. Kém. Lapja **39**, nr. 11, niemb. 1984, p. 480—487.

A.W.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Surfactanţi conţinînd fosfor — alchilfosfinaţi de sodiu cu catenă alchilică C_{10}, C_{12}, C_{14}, şi C_{16}. S-a obţinut un grup puţin cunoscut de surfactanţi anionici cu conţinut de fosfor. În aceşti surfactanţi catena hidrofobă este legată direct de atomul de fosfor, printr-o legătură P—C. Aceste produse sînt alchilfosfinaţi cu catene alchilice C_{10}, C_{12}, C_{14}, şi C_{16}. Produsele au fost preparate prin reacţia directă dintre hidrofosfitul de sodiu şi α-olefina corespunzătoare, folosind perbenzoatul de *terţ.*-butil, ca iniţiator de reacţie. Au fost determinate proprietăţile de surfactant, ca tensiunea superficială, puterea de spumare şi puterea de umectare a sărurilor de sodiu şi amoniu ale tuturor acestor alchilfosfinaţi.

HERRANZ AUGUSTIN, C., COSTA LÓPEZ J. şi DOMINGO CAMPOS, F. J. Fette-Seifen-Anstrichmittel, **86**, nr. 12, dec. 1984, p. 478—480.

A.W.

Posibilităţile de utilizare a acidului bromaminic. Se prezintă principalele caracteristici ale coloranţilor antrachinonici obţinuţi pe baza acidului bromaminic (coloranţi acizi, reactivi, de dispersie, bazici ş.a.). Se arată că puritatea colorantului şi randamentul procesului depind în cea mai mare măsură de modul de conducere a reacţiei de condensare dintre acidul bromaminic şi amina corespunzătoare. Un rol fundamental îl au catalizatorii utilizaţi în reacţie, cele mai bune rezultate fiind obţinute cu catalizatori pe bază de cupru coloidal format în mediul de reacţie, prin acţiunea blîndă a reducătorilor asupra sărurilor de cupru.

ZIMNICKI, J., Przem. Chem., **63**, nr. 10, oct. 1985, p. 515—519.

G.G.

Posibilităţi de utilizări industriale pentru lipază. Este de aşteptat ca utilizarea lipazelor pentru modificarea grăsimilor şi uleiurilor prin transesterificare să constituie o posibilitate paralelă cu cea de elaborare de plante oleaginoase, pentru obţinerea de grăsimi şi uleiuri cu caracteristici dorite. S-a studiat hidroliza totală a grăsimilor şi uleiurilor prin utilizare de lipaze microbiene, pentru producere de acizi graşi liberi. La ora actuală nu este încă clar dacă acest tip de procedee va fi tehnic şi economic comparabil cu metoda menţionată, tradiţională, la temperaturi şi presiuni ridicate. Se descriu metode pentru evaluarea unor caracteristici, ca specificitate de poziţie şi specificitate faţă de acizi graşi cu catena scurtă, respectiv cu catena lungă (C_{14}—C_{20}), precum şi metode pentru evaluarea transesterificării şi hidrolizei grăsimilor şi uleiurilor.

NIESLEN. T., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 1, ian. 1985, p. 15—19.

A.W.

Stabilitatea preparatelor parenterale de apomorfină. Se prepară o serie de produse sterile, de uz parenteral, dintre care unul conţine 1% clorhidrat de apomorfină (g/v), metabisulfit de sodiu 0,2% şi etilentetramină sodică 0,01%. Soluţia obţinută se sterilizează prin filtrare şi aerul din fiole se înlocuieşte cu azot. Soluţia de apomorfină după patru ani de stocare în condiţii adecvate trebuie să rămînă clară şi potenţialul său să se încadreze în limitele de ±10%.

Apomorfina se determină la banda de absorbţie de 273 nm faţă de acid clorhidric 0,1 N. După stocare timp de patru ani a loturilor înmagazinate în condiţii necontrolate s-au constatat următoarele: utilizarea de metabisulfit de sodiu 0,2% pare că asigură limitele prevăzute după această perioadă cu variaţii de ±10%; procesul de liofilizare nu îmbunătăţeşte în mod semnificativ stabilitatea; sterilizarea cu vapori la 100°C timp de 30 min nu are influenţă determinantă asupra stabilităţii apomorfinei; unul din preparate obţinut conf. FU VIII, după patru ani, are un titlu inferior limitelor prevăzute; temperatura la care se efectuează solubilitatea pare că nu influenţează stabilitatea preparatului.

PANDOLFFO V., TANINI, R., POLIDORI, G. şi SANTONI, G., Boll. Chim. Farm., **123**, nr. 9, sept. 1984, p. 449—452

M.M.

LACURI ŞI VOPSELE

Consideraţii energetice cu privire la dispersii de pigmenţi care conţin solvent şi liant. 2. Interacţiunea pigment/polimer, interacţiunea polimer/solvent şi sarcina interfacială. În continuarea primei părţi a lucrării, sînt prezentate în prezentul articol metodele uzuale de măsurare şi caracteristicile măsurătorilor cu privire la interacţiunile pigment/polimer, adică izotermele de adsorbţie şi căldurile de adsorbţie, elipsometria şi dispersia de neutroni, grosimea stra-

tului şi numărul punctelor de aderenţă, precum cele cu privire a interacţiunile polimer/solvent, adică vîscozitatea şi gradul de solvatare, dispersia luminii şi ultracentrifugarea, parametrul de interacţiune Flory-Huggins. Atenţia a fost acordată sarcinilor de la suprafaţă şi potenţialului zeta, rolului substanţelor auxiliare şi aditivilor etc.

SCHRÖDER, J., Farbe Lack, **91**, nr. 2, febr. 1985, p. 94—98

E.B.

Influenţa structurii fizice a pigmenţilor organici asupra proprietăţilor lor coloristice. Se arată legătura dintre coloraţia pigmenţilor organici şi structura lor fizică. Se analizează modul în care intensitatea coloraţiei şi nuanţele de culori ale pigmenţilor variază în funcţie de structura cristalină, dimensiunile şi forma granulelor de pigment, precum şi de metoda de sinteză folosită. Se dau grafice care redau dependenţele de mai sus.

CZAJKOWSKI, W., Przem. Chem., **63**, nr. 10, oct. 1985, p. 528—531.

G.G.

PETROCHIMIE

Utilizarea aditivilor în prelucrarea primară a ţiţeiului. Este cunoscută practica injectării de aditivi în ţiţei pentru a prelungi durata de funcţionare a trenurilor de preîncălzitoare şi/sau reducerea cocsării încălzitoarelor. Lucrarea analizează eficienţa folosirii aditivilor de prevenire a murdăririi schimbătoarelor de căldură din rafinării. Sînt indicaţi ceilalţi factori care afectează funcţionarea şi performanţele schimbătoarelor (încărcarea, tipul de ţiţei, excesul de oxigen, scăpările de aer) şi se exemplifică calculul condiţiilor pentru care utilizarea aditivilor este recomandabilă.

LUDWIG, L. L., Hydroc. Process., **64**, nr. 1, ian. 1985, p. 55—56.

T.S.

Condensarea sulfului de catalizatori Claus. În procesul Claus, hidrogenul sulfurat produs în instalaţiile de desulfurare a petrolului şi tratare a gazelor este transformat în sulf elementar şi apă. Industrial, procesul decurge la 1000°C, cu aer ca agent oxidant în prezenţa unor catalizatori al căror principal component este alumina. Dezactivarea catalizatorului este atribuită blocării cu sulf a porilor catalizatorului. Pe baza proprietăţilor sulfului lichid şi a ecuaţiei condensării capilare sînt determinate diametrele porilor care sînt blocaţi, în funcţie de temperatura de lucru în reactor şi diferenţa de temperatură între reactor şi punctul de rouă al sulfului.

SCHOOFS, G. R., Hydroc. Process., **64**, nr. 2, febr. 1985, p. 71—73.

T.S.

Întreţinerea sistemelor de recuperare a energiei de la instalaţiile de cracare catalitică. În sistemul utiliazat pentru recuperarea energiei la instalaţiile de cracare catalitică cu reactoare cu pat fluidizat, gazele reziduale fierbinţi de la regeneratorul catalitic sînt conduse la un separator, unde urmele de catalizator sînt îndepărtate, încît gazul poate fi destins printr-o turbină de expansiune cu eroziune admisibilă a lamelor. Uzual, expandorul este cuplat cu compresorul care furnizează aerul necesar la regenerator, cu un reactor/generator şi o turbină de pornire. Deşi aceste sisteme măresc cheltuielile de întreţinere şi provoacă întreruperi neprevăzute ale funcţionării instalaţiei, utilizarea lor este avantajoasă economic. Pe baza datelor de la cîteva instalaţii, sînt prezentate recomandări pentru sporirea siguranţei funcţionării recuperatoarelor.

FRANZEC, H. L., Hydroc. Process., **64**, nr. 1, ian. 1985, p. 51—54.

T.S.

COROZIUNE

Tratarea apei de răcire cu fosfaţi. Procedeele de tratare a apei de răcire, bazate pe cromaţi, au fost schimbate treptat cu alte sisteme, în ciuda faptului că acestea s-au dovedit în general mai puţin eficace, mai dificil de controlat şi/sau mai sensibile la tulburări decît cromaţii. Cîteva concepţii alternative fiind comercializate, fosfaţii au devenit noua variantă industrială. Aplicarea tehnologiilor inhibitorilor pe bază de fosfaţi diferă radical de tratarea cu cromaţi. Chiar în categoria tehnologiilor cu fosfaţi există cîteva variante diferite de formulare a produselor şi de aplicare. În articol sînt prezentate diversele tipuri de fosfaţi utilizabile, controlul coroziunii şi influenţa diverşilor factori: *p*H-ul, suspensiile solide, controlul biologic, ionii metalici, temperatura, tratarea prealabilă şi viteza fluidului.

FREEDMAN, L., Hydroc. Process., **64**, nr. 1, ian. 1985, p. 83—85.

T.S

APE REZIDUALE. POLUARE

Tratamentul apelor reziduale în industria de uleiuri. Datorită faptului că apele reziduale din industria de uleiuri contribuie la poluarea mediului ambiant într-o mare măsură, ele trebuie supuse unui proces de epurare. Prezentul articol prezintă propunerea unui procedeu pentru epurarea apelor reziduale provenind dintr-un proces de fabricare de uleiuri şi grăsimi vegetale. Propunerea se bazează pe experienţe de laborator efectuate cu un aparat de flotaţie. În tabele sînt redate principalii parametri înainte şi după tratament, pe baza cărora este determinată eficienţa procedeului utilizat. După gradul de îndepărtare a tuturor impurităţilor din apele reziduale, eficienţa este cuprinsă între 50 şi 100%. Din rezultatele prezentate reiese că flotaţia apelor reziduale cu o soluţie 5% de lapte de var rămas după decarbonizarea apei (pentru cazanele cu abur) şi cu floculanţi, precum şi cu o soluţie 5% de lapte de var proaspăt, fără floculanţi dă rezultate satisfăcătoare.

DAKOVIĆ, S., TURKULOV, J., BULAJIĆ, Ž., ULJAREVIĆ, V. şi TOMAŠEVIĆ, Č., Fette-Seifen-Anstrichmittel, **87**, nr. 1, ian. 1985, p. 11—15.

A.W,

Stadiul şi tendinţele de dezvoltare ale desprăfuirii gazelor de coş la centralele de forţă care folosesc cărbuni. La pretenţiile actuale, în R.F.G. se utilizează pentru desprăfuirea gazelor de coş în general electrofiltre. Grade de desprăfuire de peste 99,7% nu mai constituie excepţii. Măsurătorile recente au dezminţit concepţia mai veche, conform căreia filtrele electrice ar avea pentru fracţiunile mai fine grade de separare mult mai mici decît gradul de separare mediu. În articol sînt tratate elementele constructive ale filtrelor electrice, moderne, şi anume: distribuitorul de gaze, carcasa filtrului, electrozii de precipitare, distanţa dintre plăci, electrozii de pulverizare. O importantă perfecţionare a controlului filtrelor electrice a însemnat introducerea microprocesoarelor, cu ajutorul cărora au fost realizate numeroase avantaje faţă de controlul de tensiune analogic. În condiţii de exploatare deosebit de defavorabile, gradul de separare poate fi îmbunătăţit prin condiţionarea gazelor de coş, fiind menţionate în acest sens condiţionarea cu apă, cu SO_3 şi cu SO_2. Se discută posibilităţile utilizării filtrelor electrice faţă de cele cu ţesături pentru desprăfuirea gazelor fierbinţi. În încheiere se face o apreciere economică a electrofiltrelor, stabilindu-se în concluzie că filtrele cu ţesături pot fi recomandabile pentru desprăfuirea gazelor de la generatoarele de abur încălzite cu cărbuni numai în cazuri speciale

SCHMOLLING, G. şi BRAUN, W., Chem. Ind., **107**, (XXXVI), nr. 12 dec. 1984, p. 811—815.

A.W,

PROTECŢIA MUNCII

Metode de măsurare pentru controlul locului de muncă. Prezentul articol reprezintă continuarea celui apărut în nr. 18 al revistei mai jos menţionate şi sfîrşitul lui. Anterior se arătase că, pentru a proteja în mod eficient oamenii şi instalaţiile de pericolele cauzate de lipsa sau excesul de oxigen, gaze sau vapori toxici, posibilitatea de explozii prin gaze sau vapori combustibili, este necesar să se efectueze măsurători, fie la locul de muncă, fie chiar pe persoanele vizate. În funcţie de determinările ce urmează a fi executate, se dispune de aparate de măsură electronice, tubuşoare de probă sau procedee de laborator, care sînt

utilizate pentru controlul aerului. În această ultimă parte se tratează mai întîi sistemul de determinare a concentraţiilor medii pe o perioadă de mai multe ore, sisteme constînd dintr-un polimetru şi tubuşoare de probă corespunzătoare, care se colorează proporţional cu masa absolută a noxei din aerul pompat prin tubuşoare. Spre deosebire de tubuşoarele de probă pentru perioade de timp scurte sau lungi, tubuşoarele de difuziune se utilizează fără pompare. Recenta perfecţionare a tubuşoarelor de probă a făcut posibilă determinarea aerosolilor pe baza formării unor produse de reacţie colorate. În cele două tabele ale acestei părţi a articolului se dau substanţele periculoase ce pot fi determinate cu ajutorul tubuşoarelor de probă pentru perioade scurte şi al tubuşoarelor pentru aerosoli.

HERY, M., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **110** (80), nr. 20. 20 dec. 1984, p. 611—613.

A.W.

DIVERSE

Aparatură autoclavizată pentru determinarea stabilităţii la oxidare a combustibililor uşori. Se descrie o nouă aparatură perfecţionată, utilizată pentru determinarea stabilităţii la oxidare a benzinelor cu indice octanic ridicat, folosite în motoarele cu ardere internă ale autovehiculelor şi avioanelor. Drept criteriu pentru determinarea gradului de oxidare serveşte cantitatea de smoală formată în urma procesului de oxidare a benzinelor în prezenţa şi în absenţa catalizatorilor. Aparatura elaborată cuprinde o serie de autoclave termostate în care se efectuează oxidarea. Se dau schema aparaturii şi modul de calcul.

TANIELIAN, S., IVANOV, S. şi TONKOVSKI, I., Him. Ind. (Sofia), 57, nr. 1, ian. 1985, p. 13—15.

G.G.

Tîrgul de la Leipzig

Republica Democrată Germană

1 — 7.9.1985

La Tîrgul internaţional de la Leipzig . . .

. . . în centrul tuturor preocupărilor se află relaţiile comerciale

Leipzig vă oferă

într-un singur loc şi în numai şapte zile:

- tratative în domenii reprezentative ale industriei R.D.G.
- contacte cu parteneri comerciali potenţiali din întreaga lume, în domeniul care vă interesează
- informaţii şi tehnologii de înaltă productivitate în orice ramură industrială

Preocupările centrale în anul 1985: producere eficientă, valorificare superioară şi utilizare a materiilor prime, combustibililor, energiei

Pentru comerţ internaţional şi progres tehnic !

Nu uitaţi Leipzigul !

Nu uitaţi avantajele !

Invitaţii pentru tîrg şi informaţii puteţi obţine la ONT « Carpaţi » sau la Reprezentanţa comercială a Ambasadei R.D.G. în R.S. România, str. Dumbrava Roşie, nr. 4, Bucureşti. ONT « Carpaţi » organizează călătorii pentru grupe de experţi cu participare gratuită la conferinţele de specialitate şi la vizitarea Tîrgului cu ghizi specializaţi.

PUBLICOM

(Urmare din nr. 5, 1985)

Indicatori tehnico-economici '80

47. *MONOOLEFINE**

6. Procedeul Catofin

Acest procedeu permite obținerea monoolefinelor C_3-C_5 prin dehidrogenarea catalitică a următoarelor hidrocarburi, singure sau în amestec: propan, izobutan, *n*-butan, izopentan și *n*-pentan.

Avantajul acestui procedeu constă în faptul că permite obținerea olefinelor cu randamente mari (75—90%) din produsele rezultate prin dehidrogenare) la costuri relativ mici. Ele pot rezulta din proces singure sau în amestec, în funcție de compoziția materiilor prime supuse dehidrogenării.

Acest procedeu se caracterizează prin folosirea în proces adiabatic a unui reactor orizontal cu catalizator în pat fix.

În cazul în care se urmărește, de exemplu, obținerea izobutilenei prin dehidrogenarea izobutanului, acesta din urmă este preîncălzit pînă la temperatura de reacție cu ajutorul gazelor rezultate din reactor și apoi introdus în reactorul catalitic orizontal. După dehidrogenare gazele rezultate sînt răcite cu valorificarea căldurii și comprimate. Fracțiunea lichidă rezultată este fracționată pentru recuperarea izobutilenei, sau este folosită direct la fabricarea metil-*terț*-butileterului Fracțiunea gazoasă separată după răcire este supusă unor operații criogenice pentru recuperarea din aceasta a fracțiunii C_4+.

Întrucît, în timpul procesului de dehidrogenare, pe suprafața catalizatorului Catofin au loc depuneri de cocs care reduc activitatea catalizatorului, instalația este echipată cu trei reactoare, care funcționează alternativ.

Catalizatorul folosit se prezintă sub forma unor granule cilindrice de alumină impregnate cu oxizi de crom. Regenerarea catalizatorului se face prin arderea cocsului cu ajutorul aerului preîncălzit ce se introduce periodic în reactoare.

Din punct de vedere energetic, căldura necesară reacției endoterme de dehidrogenare este dată reactorului prin căldura degajată în timpul regenerării catalizatorului prin arderea cocsului.

Temperatura de lucru în timpul procesului de dehidrogenare variază între 540 și 750°C, în funcție de materia primă folosită, iar presiunea de lucru între 10 și 20 at, din aceleași motive. Durata de funcționare a unui reactor variază, de asemenea, din aceleași motive, între 7 și 15 minute.

Pentru obținerea butilenelor sau a propilenei din parafinele corespunzătoare, randamentul în olefine variază între 75 și 90% din cantitatea de parafină reacționată.

În cazul unei instalații industriale cu o capacitate de producție de 250 000 t/an monoolefină, consumurile de utilități sînt următoarele:

	propilenă	izobutilenă
— produsul		
— energie electrică, kWh/h	4100	1630
— aburi, t/h	autobalansat	20 debitat
— combustibil, 10^6 kcal/h	15 debitat	30
— apă de răcire, m^3/min	90	40
— catalizator și chimicale, $/t	14	5
— valoarea investiției la limita bateriei, mil $	65	50

Autorii procedeului nu precizează dacă acesta este industrializat.

* Pentru celălalt procedeu vezi Rev. Chim. (București), **34**, nr. 5, 1983 p. 479

86. *NYLON 6 (POLICAPROLACTAMA)*

Procedeul Ems-Inventa

Acest procedeu permite obținerea în proces continuu a policaprolactamei, pentru prelucrarea prin injecție, extrudere, fabricarea de filme prin suflare și fabricarea de fibre și fire pentru industria textilă.

Procedeul constă din polimerizarea continuă a caprolactamei în prezența apei, a unor stabilizatori și a unor aditivi. Prepolimerizarea este folosită numai în cazul unor instalații de capacități mari pentru reducerea volumului reactoarelor de polimerizare.

Polimerul brut rezultat este extras sub formă de șuvițe, ce sînt apoi tăiate în granule. Acestea conțin circa 10% monomer și oligomeri ce sînt eliminate prin extracție cu ajutorul apei calde. După eliminarea apei, granulele sînt uscate într-o coloană cu trei platforme, cu ajutorul unui curent de azot cald și uscat.

Viscozitatea finală a polimerului poate fi reglată în funcție de necesități prin condițiile de postcondensare ce are loc în timpul uscării.

Monomerul și oligomerii rezultați ca subproduse sînt recuperați și reintroduși în circuit.

Procedeul descris prezintă o mare flexibilitate putînd funcționa atît continuu cît și discontinuu, în funcție de cantitățile de polimeri solicitate din fiecare sortiment.

Procedeul descris este industrializat în peste 20 de instalații amplasate în Argentina, Belgia, Brazilia, Columbia, Anglia, India, Italia, Japonia, Filipine, Elveția, S.U.A., Iugoslavia, etc, capacitatea totală de producție instalată depășind 175 000 t/an.

87. *ALDEHIDE ȘI ALCOOLI DIN OLEFINE*

Procedeul de oxosinteză Ruhrchemie

Acest procedeu permite obținerea de aldehide și alcooli din olefine și gaz de sinteză (oxid de carbon și hidrogen), în prezență de catalizatori.

În acest procedeu, olefinele reacționează cu oxidul de carbon și cu hidrogenul formînd ca produs principal o aldehidă cu un atom de carbon mai mult decît olefina corespunzătoare și, ca produs secundar, alcoolul corespunzător.

După terminarea reacției, catalizatorul este separat din masa de reacție și reintrodus în reactor.

Dacă se urmărește obținerea aldehidei din masa de reacție, aceasta se separă prin distilare. Produsele ce se separă la baza coloanei de distilare sînt supuse unei hidrogenări catalitice, iar masa de reacție rezultată se distilă pentru separarea alcoolului.

În cazul în care se urmărește obținerea în principal a alcoolului numai, apare necesară separarea aldehidei din masa de reacție rezultată din oxosinteză prin distilare, aceasta fiind supusă în întregime hidrogenării.

Prin acest procedeu se pot obține următoarele produse:

— propion-aldehidă;
— *n*-butiraldehidă;
— izobutiraldehidă;
— izoactanol;
— izononanol;
— *n*-propanol;
— *n*-butanol;
— izobutanol;
— izodecanol;
— izotridecanol.

Randamentele obținute variază în funcție de olefina supusă oxosintezei. Astfel, în timp ce dintr-o tonă de propilenă (100%) rezultă 1,260 t *n*-C4 aldehidă/alcool, precum și 0,350 t *i*-C4 aldehidă/alcool, dintr-o tonă de diizobutilenă rezultă 0,920 t izononanol. Procedeul descris este utilizat pe scară industrială în numeroase instalații.

88. *POLIETILENA LINIARĂ DE MICĂ DENSITATE*

a. Procedeul British Petroleum

Acest procedeu permite obţinerea polietilenei de mare, medie şi mică densitate din etilenă şi un comonomer în fază gazoasă, în prezenţa unui catalizator tip Ziegler, cu randamente mari.

În acest procedeu, etilena este polimerizată sau copolimerizată, reacţionînd cu particulele de catalizatori într-un reactor cu pat fluidizat, la temperaturi variind între 60 şi 100°C şi la presiuni variind între 15 şi 30 at.

Căldura de reacţie este evacuată prin recircularea gazelor printr-un schimbător de căldură exterior. Întrucît prin răcire gazele îşi reduc presiunea, ele trebuie recomprimate înainte de a fi din nou introduse în reactor.

Polimerul se formează şi creşte pe suprafaţa particulelor de catalizator ce sînt injectate în reactor, unde formează patul fluidizat. În reactor, împreună cu etilena se introduce şi hidrogen pentru a facilita controlul creşterii greutăţii moleculare a polimerilor în timpul procesului de polimerizare.

Produsul rezultat din reactorul cu pat fluidizat este trecut printr-un vas separator în care polietilena rezultată se separă de etilena nereacţionată care se reintroduce în reactorul de polimerizare.

În acest procedeu, se folosesc catalizatori pe bază de titan şi magneziu în cantităţi atît de mici şi cu randamente atît de bune încît nu mai apare necesitatea recuperării catalizatorului după polimerizare. Polimerul rezultat se prezintă sub forma unei pulberi fine, care poate fi introdusă direct în maşinile de prelucrat polietilena. Procedeul descris oferă posibilitatea obţinerii unei game mari de polimeri, ca urmare a modificării catalizatorilor de tip Ziegler, realizîndu-se astfel sorturi cu o distribuţie restrînsă sau largă a greutăţii moleculare, în funcţie de necesităţi.

Procedeul permite, prin controlul greutăţii moleculare şi prin folosirea sau nu a unor comonomeri (C_3; C_4 sau chiar mai mari), obţinerea de polietilenă de densitate mare, mijlocie sau mică.

Densitatea polietilenelor obţinute cu ajutorul acestui procedeu poate varia între 0,916 şi 0,965 iar indicele de topire MI 2 între 0,05 şi peste 100.

Consumurile specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de pulbere de polietilenă sînt următoarele:

Olefine (etilenă şi comonomeri), t	1,020
Catalizatori fr. fr. 1983	20
Energie electrică, kWh	165
Abur 3 at, t	0,1
Azot, Nm^3	50
Apă de răcire, m^3	4,5

Procedeul descris este aplicat începînd din anul 1975 într-o instalaţie industrială cu o capacitate de producţie de 40 000 t/an polietilenă, amplasată la Lavera, în sudul Franţei. O a doua instalaţie în curs de montaj avînd o capacitate de producţie de 100 000 t/an va fi pusă în funcţiune în anul 1985.

b. Procedeul El Paso Chemical

Acest procedeu permite obţinerea polietilenei liniare de mică densitate prin copolimerizarea etilenei cu 1-butenă în fază lichidă în prezenţa unui catalizator de titan. Randamentele mari obţinute cu ajutorul acestui catalizator şi cantităţile relativ mici de catalizator utilizate permit să se renunţe la separarea şi recuperarea acestuia din polimerul rezultat.

În acest procedeu etilena şi 1-butena sînt introduse în mod continuu într-un reactor cu manta împreună cu un catalizator şi un cocatalizator, un agent de blocare a creşterii catenelor (de obicei hidrogenul) şi a propanului sau butanului ca solvent.

Reacţia de polimerizare are loc la presiuni între 14 şi 28 at şi temperaturi între 60 şi 75°C, durata de reacţie fiind de aproximativ 2 h. Polimerul, rezultat sub forma unui şlam cu un conţinut de 30–35% polimer, este evacuat continuu şi introdus într-un vas de depresurizare unde, sub reducerea presiunii, solventul utilizat şi cantităţile nereacţionate din cei doi monomeri folosiţi se separă prin evaporare. Polietilena liniară de densitate mică rezultată este uscată şi stabilizată. Gazele rezultate de la depresurizare sînt răcite pentru separarea solventului sub formă lichidă (care se reintroduce în reactor) de cei doi monomeri nereacţionaţi (etilena şi 1-butena) care se reintroduc de asemenea în reactor după o prealabilă comprimare. Autorii procedeului subliniază faptul că produsele ce sînt recirculate în reactor nu necesită o purificare prealabilă, întrucît catalizatorii folosiţi au o mare selectivitate şi din proces nu rezultă compuşi intermediari de tipul polimerilor cu masă moleculară mică (uleiuri, ceruri etc.) care să înfunde reactorul sau să înrăutăţească transferul de căldură.

În procedeul descris se folosesc două tipuri de catalizatori, şi anume, unul convenţional care este extrus şi peletizat şi al doilea sub formă de granule sferice cu un diametru mediu de 1,5 mm care nu necesită peletizare.

Procedeul apare avantajos faţă de celelalte procedee de polimerizare în fază gazoasă în cazul unei instalaţii industriale cu o capacitate de producţie de 100 000 t/an polietilenă liniară de mică densitate pentru care s-au dedus următoarele consumuri specifice de materii prime şi utilităţi pe tona de produs finit.

Etilenă+copolimer, t	1,030
Catalizator, kg	0,05–0,07
Abur, t	0,2
Energie electrică, kWh	300
Azot, Nm^3	50
Manoperă directă, oameni/schimb	4
Costul instalaţiei la limita bateriei, mil. $	35

Trebuie menţionat faptul că procedeul descris nu a fost încă aplicat pe scară industrială, prima instalaţie în care urmează să fie folosit fiind în curs de construcţie. El a fost însă experimentat într-o instalaţie semiindustrială cu o capacitate de producţie de 12 000 t/an a cărei rezultate au permis trecerea la proiectarea unei instalaţii industriale.

M. L.

(Continuare în nr. 7, 1985

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77131 Bucureşti CP 12–202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim
Administraţia: I.P.A.C.–Bucureşti, str. Bosianu 27–29, sector IV; telefon 49 26 20 int. 140 sau 457 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01 B.N. R.S.R.., filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sectorul export–import presă, P.O. Box 12–201, telex 10376–prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64–66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă nr. 133–135, Bucureşti

Index 44304

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD. PETROLIERE

"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-wear, protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting and better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD, SC, SB, CC.

In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automotive gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning the additivation grade and service severity.

Exporter:

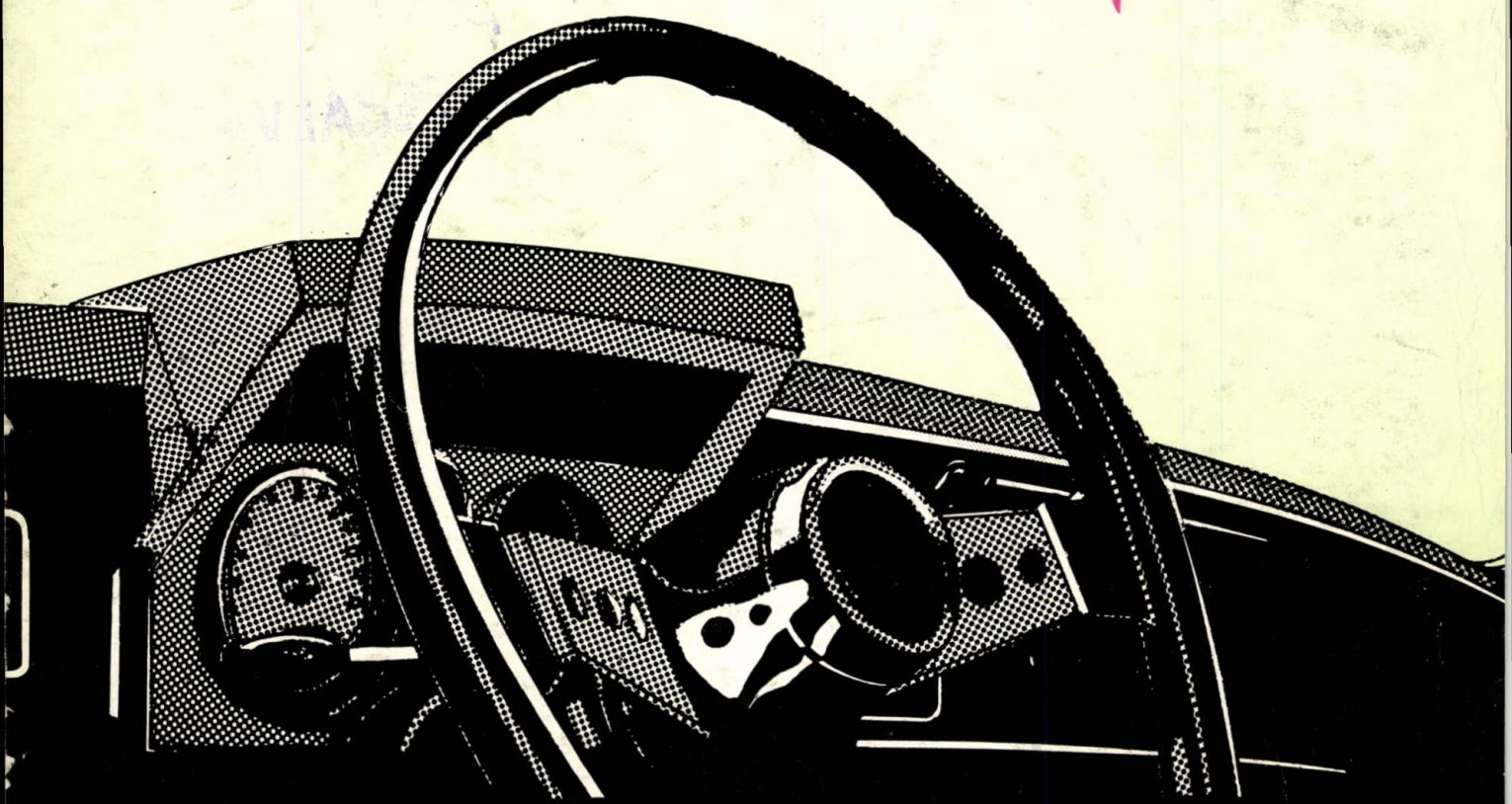
PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest — Romania

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD PETROLIERE

1985 NOV.-1.41



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

Bucharest — Romania